

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34720

ANİLİNİN KİMYASAL
OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYAGER KADİR TURHAN

İSTANBUL-1993

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1.GİRİŞ	1
1.1.GENEL BİLGİLER	1
1.2.ANİLİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	2
1.2.1.Anilin ve Anilin Türevlerinin Çözünürlüğü ve Çözücü Özelliği	4
1.2.2.Anilin Yaptığı Azeotropolar	4
1.2.3.Anilinin UV Spektrumu	10
1.2.4.Anilinin IR Spektrumu	11
1.3.ANİLİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	11
1.3.1.Anilinin Reaksiyonları	13
1.3.1.1.Anilinin Amino Grubu Üzerindeki Reaksiyonları	13
1.3.1.1.1.Anilinin Anorganik Bileşiklerle Reaksiyonları	13
1.3.1.1.2.Anilinin Su ile Reaksiyonu	13
1.3.1.1.3.Anilinin Grignard Bileşikleriyle Reaksiyonu	14
1.3.1.1.4.Anilinin Açillenme Reaksiyonu	14
1.3.1.1.5.Anilinin Alkillendirilme Reaksiyonu	15
1.3.1.1.6.Anilinin Aromatik Aldehidlerle Reaksiyonu	18
1.3.1.1.7.Anilinin Arsenöz Asidi ile Reaksiyonu	18
1.3.1.1.8.Anilinin Nitrozobenzen ile Reaksiyonu	18
1.3.1.1.9.Anilinin Nitroz Asidi ile Reaksiyonu	19
1.3.1.1.10.Anilinin 1,4-Katılma Reaksiyonu	19
1.3.1.2.Anilinin Aromatik Halka Üzerinde Meydana Gelen Reaksiyonları	20
1.3.1.2.1.Anilinin Elektrofilik Substitusyon Reaksiyonları	20
1.3.1.2.1.1.Anilinin Halojenlenme Reaksiyonu	21

1.3.1.2.1.2.	Anilinin Nitrolanma Reaksiyonu	23
1.3.1.2.1.3.	Anilinin Sülfolanma Reaksiyonu	24
1.3.1.2.1.4.	Anilinin Alkillendirme Reaksiyonu	24
1.3.2.	Anilinin Baz Özelliği	25
1.4.	ANİLİNİN TOKSİK ÖZELLİĞİ	29
1.4.1.	Tedavi ve ilaç	30
1.4.2.	Depolama ve Taşıma	30
1.5.	ANİLİNİN KULLANIM ALANLARI	31
1.6.	ANİLİNİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ	38
1.6.1.	Anilinin Klorobenzenden Eldesi	41
1.6.2.	Anilinin Nitrobenzenin İndirgenmesi ile Eldesi	42
1.6.2.1.	Anilinin Nitrobenzenin Katalitik Yolla İndirgenmesi ile Eldesi	42
1.6.2.2.	Anilinin Nitrobenzenin Kimyasal Yolla İndirgenmesi ile Eldesi	43
1.6.2.2.1.	Kalay ile Yapılan İndirgeme	43
1.6.2.2.2.	Asidik Ortamda Çinko ile Yapılan İndirgeme	43
1.6.2.2.3.	Asidik Ortamda Demir ile Yapılan İndirgeme	44
1.6.2.2.4.	Sodyum Sülfür veya Sodyum Ditiyonit ile Yapılan İndirgeme	44
1.6.2.3.	Anilinin Fenolden Eldesi	44
1.6.2.4.	Anilinin Azoksi, Hidrazo ve Hidroksilamino Bileşiklerinden Eldesi	44
1.6.2.5.	Anilinin Alkali Sülfonatlardan Eldesi	47
1.6.2.6.	Anilinin Azotürden Eldesi	47
1.6.2.7.	Anilinin Benzaldehitten Eldesi	47
1.7.	ANİLİNİN ANALİZ METODLARI	47
1.7.1.	Anilinin Tanınması	48
1.7.1.1.	Türevleri	48
1.7.1.2.	Diazolanması	49
1.7.1.3.	Renk Reaksiyonları	50

1.7.1.4.Ultraviyole Spektrumu	54
1.7.1.5.Infrared Spektrumu	57
1.7.1.6.Yakın Infrared Spektrumu	58
1.7.1.7.X-Ray Difraksiyonu	58
1.8.ANİLİNİN AYIRIMI	60
1.8.1.Gaz Kromatografisi	61
2.MATERYAL VE YÖNTEM	64
2.1.MATERYAL	64
2.2.KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER	64
3.DENEYSEL BÖLÜM	65
3.1.KOI DENEMESİ	65
3.2.BENZOKİNON DENEMESİ (I)	68
3.3.BENZOKİNON DENEMESİ (II)	71
3.4.HİDROKİNON DENEMESİ	71
3.5.AZOKSİBENZEN DENEMESİ	77
3.6.ANİLİN SİYAHİ DENEMESİ (I)	77
3.7.ANİLİN SİYAHİ DENEMESİ (II)	77
4.TARTISMA VE SONUÇ	82

KAYNAKLAR

SEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Sekil 1.1 Anilinin UV Spektrumu (Metanol'de).....	10
Sekil 1.2 Anilinin UV Spektrumu (n-Hekzan'da).....	10
Sekil 1.3 Anilinin IR Spektrumu.....	11
Sekil 1.4 Anilinin Rezonans Yapıları.....	11
Sekil 1.5 Anilinin orto Substitusyonu.....	12
Sekil 1.6 Anilinin para Substitusyonu.....	12
Sekil 1.7 Teknikte Klorobenzenden Anilin Eldesinin Akım Şeması.....	42
Sekil 1.8 Infrared Absorpsiyon Spektrumu (anilin; N-metilanilin; N,N-dimetilanilin; o-, m- ve p-nitroanilin).....	57
Sekil 1.9 Infrared Absorpsiyon Spektrumu (N-etilanilin; N,N-dietilanilin; difenilamin; o-, m- ve p-toluidin).....	58
Sekil 1.10 Anilin ve N-Etilanilinin Yakın IR Spektrumu.	59
Sekil 3.1 Anilinin Asitli Ortamda $K_2Cr_2O_7$ ile Verdiği Reaksiyonundan Alınan 1-4 Nolu Örneklerin UV Spektrumu.....	66
Sekil 3.2 Anilinin Asitli Ortamda $K_2Cr_2O_7$ ile Verdiği Reaksiyonundan Alınan 5-8 Nolu Örneklerin UV Spektrumu.....	66
Sekil 3.3 Anilinin Asitli Ortamda $Ce(IV)SO_4$ ile Verdiği Reaksiyonundan Alınan 1-4 Nolu Örneklerin UV Spektrumu.....	67
Sekil 3.4 Anilinin Asitli Ortamda $Ce(IV)SO_4$ ile Verdiği Reaksiyonundan Alınan 5-8 Nolu Örneklerin UV Spektrumu.....	67
Sekil 3.5 p-Benzokinonun Orjinal IR Spektrumu.....	69
Sekil 3.6 Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu.....	70
Sekil 3.7 Gaz Kromatografisinde Çalışma Şartları.....	72
Sekil 3.8 p-Benzokinonun Gaz Kromatografisi.....	72

Sekil 3.9 p-Benzokinonun MS Spektrumu.....	73
Sekil 3.10 Elde Edilen Spektrumun Datalarla Karsılaştırılması.....	73
Sekil 3.11 p-Benzokinonun IR Spektrumu.....	74
Sekil 3.12 Hidrokinonun IR Spektrumu.....	75
Sekil 3.13 Hidrokinonun Orjinal IR Spektrumu.....	76
Sekil 3.14 Hidrokinonun Gaz Kromatografisi.....	76
Sekil 3.15 Azoksibenzenin IR Spektrumu.....	78
Sekil 3.16 Azoksibenzenin Orjinal IR Spektrumu.....	79
Sekil 3.17 Azoksibenzenin Gaz Kromatografisi.....	79
Sekil 3.18 Azoksibenzenin MS Spektrumu.....	80
Sekil 3.19 Anilin Siyahının IR Spektrumu.....	81

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

TABLO 1.1. Anilinin Fiziksel Özellikleri.....	2
TABLO 1.2. Anilinin ve Suyun Birbiri İçindeki Çözünürlüğü...	4
TABLO 1.3. Anilin ve Türevlerinin Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri.....	5
TABLO 1.4. Anilinin ve Bazı Türevlerinin İkili Azeotropları.	9
TABLO 1.5. Çeşitli Sınıflardaki Ticari Boyalardan Bazıları.	31
TABLO 1.6. Aromatik Aminlerin Türevleri.....	48
TABLO 1.7. Anilin ve Anilin Türevlerinden Oluşan Azo Boyalarının Absorpsiyon Maksimumu.....	50
TABLO 1.8. Spesifik Anilin Türevleri ile Oluşan Absorpsiyon, Dalda Boyları, Renkler.....	52
TABLO 1.9. Anilin ve Türevlerinin İdentifikasyonu.....	55
TABLO 1.10. Anilin ve Türevlerinin Absorpsiyon Spektrumu...	59

TESEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında bana her türlü kolaylığı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof.Dr.Süheyla UZMAN'a teşekkür ederim.

ANILININ KİMYASAL OKSİDASYONU

KADIR TURHAN

KİMYA, ORGANİK KİMYA

ANAHTAR KELİMELEER: Anilin, Oksidasyon

ÖZET: Basit bir primer aromatik amin olan anilin ve pek çok türevi lastik ve tekstil endüstrisinde, çeşitli boyaaların üretiminde ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür sanayi atıklarında anilin ve türevlerine sık sık rastlanmaktadır. Anilin ve türevlerinin karsinojen ve zehirli bileşikler olması nedeniyle, atıklarda bulunmaları çevre sağlığını tehdit etmektedir.

Bu çalışmada, anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ve özellikle aromatik halkanın parçalanması amaçlanmıştır. Bu amaçla altı değişik reaktif yedi değişik yöntemde kullanıldı. Bu yöntemlerin beş tanesinde elde edilen ürünün aromatik yapıya sahip olduğu görüldü. Aynı reaktifin farklı reaksiyon koşullarında kullanıldığı diğer iki yöntemde ise elde edilen ürünün aromatik yapıya sahip olmadığı gözlenmiştir.

Çalışma sonucunda anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi yapılabilmiş ancak aromatik halkanın kullanılan reaktiflerle parçalanması mümkün olmamıştır. Parçalama amacına yönelik olarak daha etkin oksidasyon maddeleri (ör.ozon) kullanılarak anilinin halka kırılması yoluyla ortamdan uzaklaştırılması mümkün olacağı tahmin edilmektedir.

CHEMICAL OXIDATION OF ANILINE

KADIR TURHAN

CHEMISTRY, ORGANIC CHEMISTRY

KEYWORDS: Aniline, Oxidation

SUMMARY: Aniline, the simplest aromatic amine, and many of its derivatives are extensively used in the rubber industry, textile industry, in the manufacture of various dyes and in the paper industry. The waste streams of such industries contain aniline and its derivatives. Due to their carcinogenic properties, presence of such compounds in the wastes is detrimental to public health.

Due to these reasons; the aim of this work is to remove aniline by chemical oxidation and ring cleavage. In the experimental part, six different reagents were used in seven different methods. In five of these methods the products retained the aromatic ring. In the remaining two methods, in which the same reagent was used in different reaction conditions, the product obtained no longer had aromatic properties

The experiments have been successful in oxidizing aniline chemically, but the reagents were not capable of breaking the aromatic ring. The objective of ring cleavage may be fulfilled by the use of more effective oxidizing agents, e.g. ozone.

1. GİRİŞ

1.1. GENEL BİLGİLER

Primer aromatik aminler benzen veya naftalen gibi aromatik bir çekirdeğe amino grubunun direkt bağlanmasıyla elde edilen organik bileşiklerdir. Bu bileşikler arasında en yaygın olarak bilineni anilindir. Bu bileşik anilin yağı, amino-benzen, fenilamin, benzenamin, aminofen ve mavi yağ ticari ismiyle bilinir. Anilinın önemli türevleri arasında toluidinler, ksilidinler, anisidinler, fenetidiner, kloro, nitro ve sülfonik asitler, N-alkil, N-aril ve N-açil türevleri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin büyük bir bölümü aromatik halkanın direkt nitrolanmasıyla elde edilen nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle oluşturulur. Bu maddeler katı veya yüksek kaynama noktasına sahip sıvılardır ve kolaylıkla kendilerinin karakteristik türevlerini oluşturabilirler.

Sıvı aromatik bazların büyük bir çoğunluğu hava ve ışık etkisi altında kaldığında kahverengiye dönüşür ve teknik özellikteki monoaminler(anilin gibi) kahverengi-kırmızı sıvıdırlar.

Anilin saf haldeyken mavimsi fluoresans özellik gösteren renksiz bir yağdır. Anilin ve anilin türevleri endüstride çok çeşitli maddelerin hazırlanması için başlangıç materyali olarak büyük önem taşımaktadır.

Anilin primer aromatik aminlerin en basiti olarak 1826 yılında O.UNVERDORBEN tarafından indigonun kuru destilasyonu ile elde edilmiştir ve elde edilen bu ürüne "kristalin" adı verilmiştir. 1834'te F.RUNGE kömür katranından bir baz izole ederek "kyanol" adını vermiştir. 1841'de C.J.FRITZCHE indigonun alkali potas ile ısıtılmasıyla yağimsı bir sıvı elde etmiş ve elde ettiği bu ürüne anilin ("anil"=indigo (ispanyolca)) adını vermiştir. Yine aynı yıl içersinde N.N.ZWIN nitro-

benzenin indirgenmesiyle bir amin elde etmiş ve bu amine "benzidam" demıştır. 1843 yılında A.W. von HOFMANN nitrobenzenin indirgenmesi ile anilinin elde edildiğini göstererek yapısını aydınlatmıştır.

Anilinin kömür katranında az miktarda bulunması nedeni ile nitrobenzenin indirgenmesiyle elde edilmesi daha uygun bulunmuştur. 1854'te bulunan Béchamp prosesinde nitrobenzen ve demir talaşları asetik asit varlığında reaksiyona sokularak anilin elde edilmiştir. Bu yöntem ile anilin üretimi ilk ekonomik ticari prosestir.

Anilin 1854'ten itibaren izosiyanatlar, kauçuk kimyasalları, tarım kimyasalları, ilaç kimyasalları ve boyalar için önemli bir ticari araürün olmuştur.

1.2. ANİLİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Anilinin fiziksel özellikleri TABLO 1.1. de verilmiştir.

TABLO 1.1. Anilinin Fiziksel Özellikleri(KIRK-OTHMER,1972)

Kaynama noktası, °C

101.30 kPa (760 mmHg)	184.4
80.00 kPa (600 mmHg)	175.0
53.33 kPa (400 mmHg)	162.0
40.00 kPa (300 mmHg)	151.0
27.67 kPa (200 mmHg)	139.0
13.33 kPa (100 mmHg)	119.0
6.67 kPa (50 mmHg)	102.0
4.40 kPa (33 mmHg)	92.0
2.00 kPa (15 mmHg)	77.0
1.20 kPa (9 mmHg)	71.0

Donma noktası, °C

-6.02

(Tablonun devamı)

Yoğunluk, d (g/cm ³)	
20/4 °C de	1.02173
15/15 °C de	1.02680
20/20 °C de	1.02200
Kırılma indisi, n ₂₀	1.58545
Viskozite, 20°C de, Poise	4.423
Ayrışma sabiti, pK	
20°C de	4.60
40°C de	7.60
60°C de	8.88
Çözünürlük entalpisi, kJ/mol	21.70
kcal/mol	5.19
Yanma ısısı, kJ/mol	3389.72
kcal/mol	810.55
iyonlaşma potansiyeli, eV	7.70
Dielektrik sabiti, E	
25°C de	6.987
20°C de	7.060
Dipol moment, 25°C	
μ	1.56
c.m*10E30	5.20
Spesifik ısı, 20-25°C	0.518
Gizli buharlaşma ısısı, J/g	478.55
cal/g	113.9
Parlama noktası, °C	
kapalı kapta	70.0
açık kapta	75.5
En düşük parlama limiti, % hacim	1.3
Kritik sıcaklık, °C	425.6
Kritik basınç, MPa	5.30

1.2.1. Anilin ve Anilin Türevlerinin Çözünürlüğü ve Çözücü Özelliği

Anilinin etanol, dietileter, benzen, asetikasit, karbon-tetraklorür ve diğer organik çözücülerdeki çözünürlüğü sonsuzdur. Anilinin sudaki çözünürlüğü ve çözücü özelliği TABLO 1.2. de verilmiştir.

TABLO 1.2. Anilin ve Suyun Birbiri İçindeki Çözünürlüğü

<u>Sıcaklık, °C</u>	<u>% Anilin/Su</u>	<u>% Su/Anilin</u>
25	3.5	5.0
90	6.4	9.9

Anilin türevlerinin çözünürlüğü aniline oranla farklılık göstermektedir. Örneğin 25°C de 100 kısım suda 107 kısım anilinhidroklorür çözünür. Anilinyumsülfat ta 15°C de 100 kısım suda 6.6 kısım çözünür. Klorlandırılmış anilinler asitlerde ve organik çözücülerin çoğunda çözünür; orto ve meta izomerleri suda çözünmez, p-kloroanilin sıcak suda çözünür. 20°C de monosülfonik asitlerin sadece bir kısmı 100 kısım suda çözünür. Bununla beraber 2-amino-1,4-benzendisülfonik asit suda ve etanolde çok çözünür.

Anilin ve ticari olarak önemli türevlerinin fiziksel ve termodinamik özelliklerinden bazıları ve kullanım alanları TABLO 1.3. te verilmiştir.

1.2.2. Anilinin Yaptığı Azeotropolar

Harsley, anilinin 30'un üzerinde azeotropunu ve anilin türevlerinin pek çok azeotropunu listelemiştir. TABLO 1.4. te anilinin bazı azeotropoları verilmiştir.

TABLO 1.3. Anilin ve Türevlerinin Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Sınıf ve Bileşik	Formülü	Mol.Ağı.	Börünüş	k.n.,°C	e.n.,°C	pK,25°C	n ₂₀	d ₂₀	Cözünürlük	Kullanımı
Anilin ve tuzları										
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	93.13	rz.l.	184.4		4.60	1.58545	1.0217	su,et,alk	
Anilinhidroklorür	C ₆ H ₅ NH ₂ ·HCl	129.60	b.kr.	245.0	198.0			1.2215	su,alk	
Anilinsülfat	C ₆ H ₅ NH ₂ ·H ₂ SO ₄	284.34	b.kr.		boz.			1.3770	su	
N-Açıl türevleri										
Asetanilid	C ₆ H ₅ NHCOCH ₃	135.18	kr.	303.8	114.2			1.2190	alk,et,as,bz	1,3,6
Formanilid	C ₆ H ₅ NHCHO	121.15	b.kr.	271.0	48.5			1.1437	alk,su	1,6
Asetoasetanilid	C ₆ H ₅ NHCOCH ₂ COCH ₃	177.22	b.kr.		86.0				alk,et,as,bz	
N-Alkıl ve N-Aril türevleri										
N-Metilanilin	C ₆ H ₅ NHCH ₃	107.17	s.l.	196.0	-57.0	4.86	1.5684	0.9891	alk,su	
N,N-Dimetilanilin	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	121.20	s.l.	194.0	2.0	5.98	1.5582	0.9557	alk,et,as,bz	1
N-Etilanilin	C ₆ H ₅ NHC ₂ H ₅	121.20	l.	205.0	-63.5	5.06	1.5559	0.9625	alk,et,as,bz	1,5
N,N-Dietilanilin	C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	149.26	s.l.	216.0	-38.8	6.56	1.5409	0.9351	alk,et,as	1
N,N-Difenilamin	C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₅	169.24	b.kr.	302.0	54.0			1.1590	alk,et,as,bz	3

(Tablonun devamı)

Sınıf ve Bileşik	Formülü	Mol.Ağ.	Görünüş	k.n.,°C	e.n.,°C	pK,25°C	n ₂₀	d ₂₀	Çözünürlük Kullanımı
C-Alkil türevleri									
Toluidinler									
CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ 107.17									
o-			s.l.	200.0	-16.4	4.45	1.5725	0.9994	su,alk,et 1
m-			rz.l.	203.0	-30.0	4.73	1.5711	0.9889	su,alk,et,as,bz 1
p-			b.kr.	200.6	44.0	5.08	1.5636	0.9616	su,alk,et,as,bz 1
Ksillidinler									
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂ 121.20									
2,3-			1.	221.0	-15.0	4.72	1.5684	0.9931	alk,et 1
2,4-			1.	215.0	-14.0	4.84	1.5576	0.9723	alk,et,bz 1
2,5-			yl.	214.0	16.0	4.57	1.5596	0.9335	et 1
2,6-			1.	216.0	11.0	3.89	1.5610	0.9842	alk,et 1
3,4-			kr.	226.0	51.0			1.0760	et 4
3,5-			yl.	220.0	9.8	4.91	1.5541	0.9706	et 1
C-Alkoksi türevleri									
Anisidinler									
CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂ 123.17									
o-			s.l.	225.0	6.2	4.52	1.5793	1.0923	alk,et,as,bz 1
m-			yl.	251.0	-12.0	4.23	1.5794	1.0960	alk,et,as,bz 1
p-			b.kr.	243.0	57.2	5.34	1.5559	1.0605	alk,et,as,bz 1

(Tablonun devamı)

Sınıf ve Bileşik	Formülü	Mol. Aq.	Görünüş	k.n., °C	e.n., °C	p.k., 25°C	n _D 20	d ₂₀	Çözünürlük	Kullanımı
Fenetidinler	$C_{12}H_{15}OC_6H_4NH_2$	137.20								
o-			yl.	232.0	-21.0		1.5560		alk, et	1,2,3
p-			1.	254.0	2.4		1.5528	1.0652	alk, et	1
p-Kresidin	$CH_3O(CH_2)_5C_6H_4NH_2$	137.20	b.kr.	235.0	52.0				alk, et, as, bz	1
Nitro türevleri										
Nitroanilinler	$NH_2C_6H_4NO_2$	138.14								
o-			s.kr.	284.0	71.5			1.4420	alk, et, as, bz, su	1
m-			s.kr.	306.0	114.0			1.4000	alk, et, as	1
p-			s.kr.	332.0	148.0			1.4240	alk	1,3
2,4-Dinitroanilin	$(O_2N)_2C_6H_3NH_2$	183.14	s.kr.		187.5			1.6150		1
2,4,6-Trinitroanilin	$(O_2N)_3C_6H_2NH_2$	228.12	s.kr.		192.0			1.7620		7
Kloro türevleri										
Monokloroanilinler	$ClC_6H_4NH_2$	127.58								
o-			rz.l.	209.0	-14.0	2.65	1.2125	1.5881	alk, et, bz, as	1
m-			rz.l.	230.0	-10.0	3.52	1.2161	1.5931	alk, et, bz	1
p-			rz.kr.	232.0	72.5	3.98	1.4280	1.5546	alk, et, as, su	1,8

(Tablonun devamı)

Sınıf ve Bileşik	Formülü	Mol. Ağı.	Görünüş	k.n.,°C	e.n.,°C	pK,25°C	öz	çözünürlük	Kullanımı
Dikloroanilinler	$Cl_2C_6H_3NH_2$	162,02							
2,3-		kr.	252.0	24.0				alk,et,as,bz	
2,4-		kr.	245.0	53.0				alk,et	
2,5-		kr.	251.0	50.0				alk,et,bz	1
2,6-		kr.		39.0				alk,et	
3,4-		b.kr.	272.0	72.0			1.3300	alk,et	1,8
3,5-		kr.	260.0	51.0				alk,et,bz	
2,4,5-Trikloroanilin	$Cl_3C_6H_2NH_2$	196.46	kr.	272.0	97.0			alk,et	
Sülfolanmış anilinler	$H_2NC_6H_4SO_3H$	173.9							
Ortanilik asit(o-)		kr.		320.0	2.48				
Metanilik asit(m-)		b.kr.		boz.	3.65			alk,su	1
sülfanilik asit(p-)		b.kr.		288.0	3.12			1.4850 su	1,6
rz=renksiz	b=beyaz	s=sarı	l=sıvı	kr=kristal	boz=bozunur	alk=alkol	et=eter	as=aseton	bz=benzen

(1) boyalar, pigmentler (2) sentetik tatlandırıcılar (3) kauçuk antioksidanları, hızlandırıcılar (4) vitamin B2(riboflavin)

(5) patlamayı önleyeciler (6) ilaç sanayi (7) patlayıcılar (8) tarım kimyasalları

TABLO 1.4. Anilin ve Bazı Türevlerinin İkili Azeotropu (SNELL-HILTON, 1967)

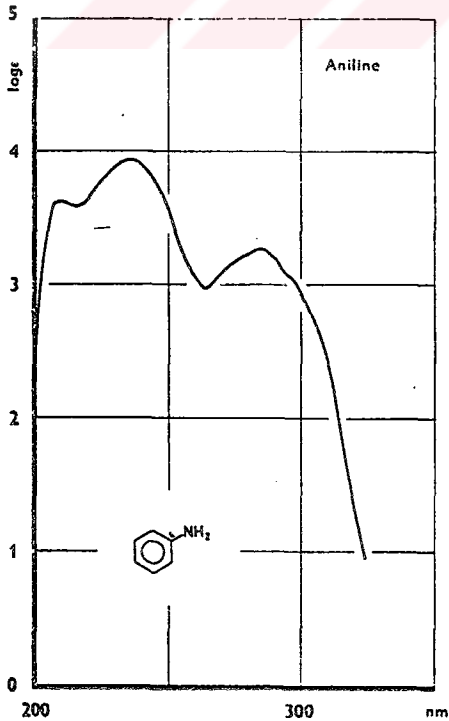
Komponent A (k.n., °C)	Komponent B (k.n., °C)	Azeotropun k.n. (760 mmHg, °C)	Azeotropun bileşimi %	
			A	B
Anilin(184.4)	Su (100.0)	75	18.2	81.8
	Etilen glikol (197.4)	180.6	76.0	24.0
	o-Krezol (191.1)	191.3	8.0	92.0
N-Etilanilin (204.7)	Su (100.0)	99.2	16.1	83.9
	Etilen glikol (197.4)	183.7	57.0	43.0
N-Metilanilin (191.6)	Etilen glikol (197.4)	181.6	59.8	40.2
N,N-Dietilanilin (217.0)	Asetamid (221.2)	198.1	76.0	24.0
	Etilen glikol (197.4)	183.4	67.0	33.0
N,N-Dimetilanilin (194.0)	Asetamid (221.1)	187.0	82.7	17.3
	Etilen glikol (197.4)	175.9	66.5	33.5
o-Toluidin (200.0)	Asetamid (221.2)	198.3	89.0	11.0
	Etilen glikol (197.4)	186.5	57.5	42.5

(Tablonun devamı)

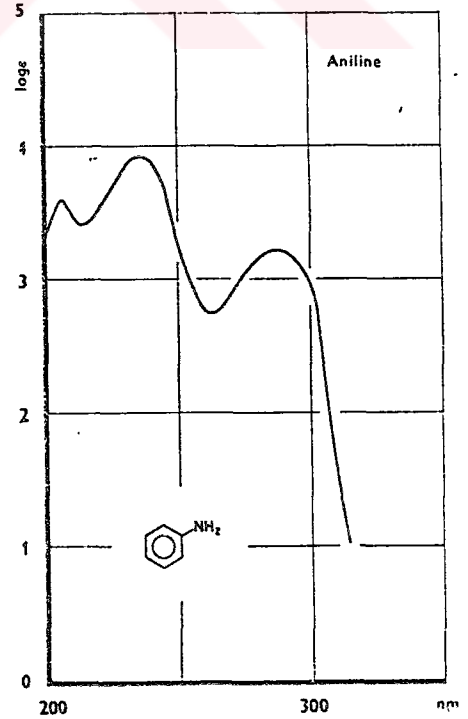
m-Toluidin (203.3)	Etilen glikol (197.4)	187.5	42.0	58.0
p-Toluidin (200.5)	Etilen glikol (197.4)	186.6	40.0	60.0
o-Fenetidin (232.5)	Etilen glikol (197.4)	194.8	33.2	66.8
p-Fenetidin (249.9)	Etilen glikol (197.4)	197.4	3.0	97.0

1.2.3. Anilinin UV Spektrumu

Anilinin metanol ve n-hekzandaki UV spektrumları şekil 1.1 ve 1.2 de verilmiştir.



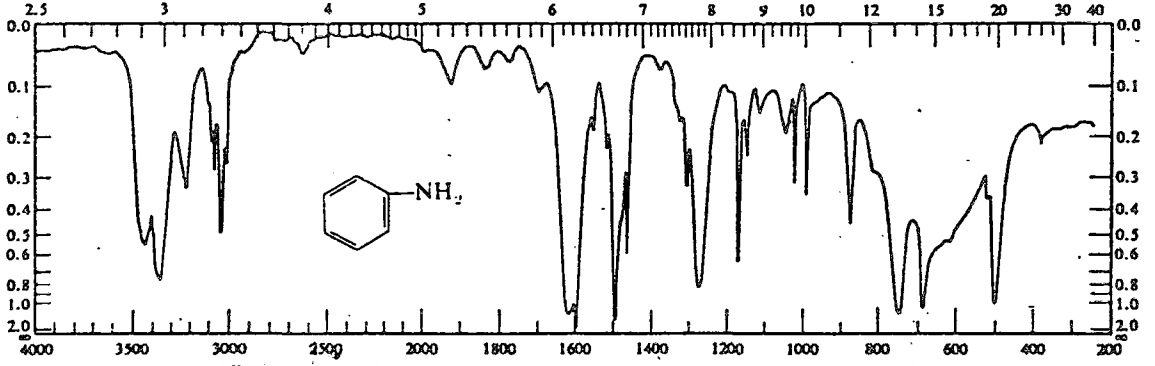
Sekil 1.1
Anilinin UV Spektrumu
(Metanol'de)



Sekil 1.2
Anilinin UV Spektrumu
(n-Hekzan'da)

1.2.4. Anilinin IR Spektrumu

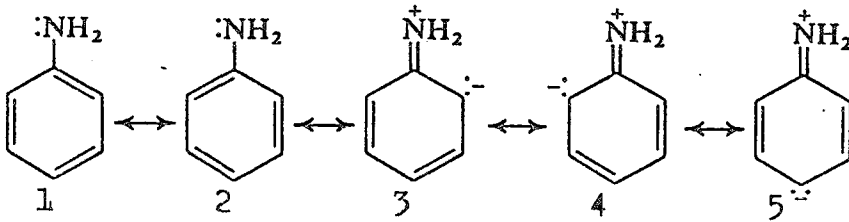
Anilinin IR spektrumu şekil 1.3 te verilmiştir.



Sekil 1.3 Anilin'in IR Spektrumu

1.3. ANİLİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

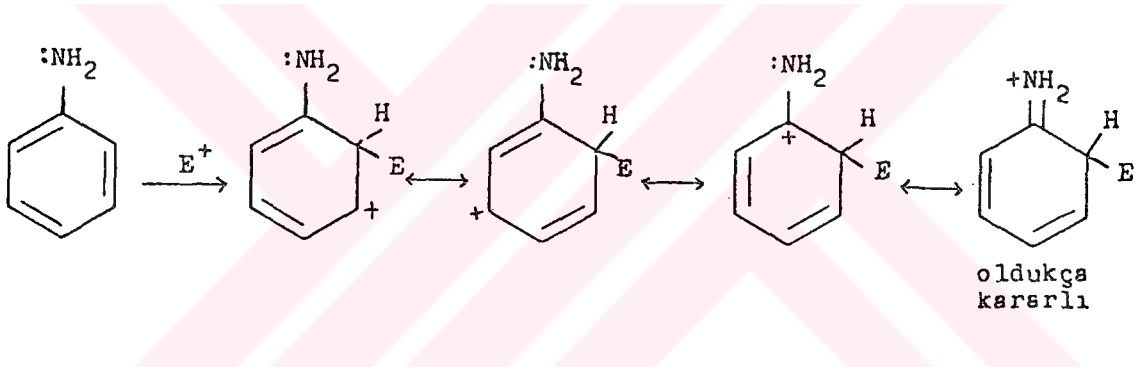
Amino grubu benzen halkasının elektron yoğunluğunu arttıran bir grup olduğu gibi, benzen halkası da amino grubundaki elektron yoğunluğunu azaltan bir grup görünümündedir. Bunun nedeni de anilinin rezonans yapısıdır (şekil 1.4).



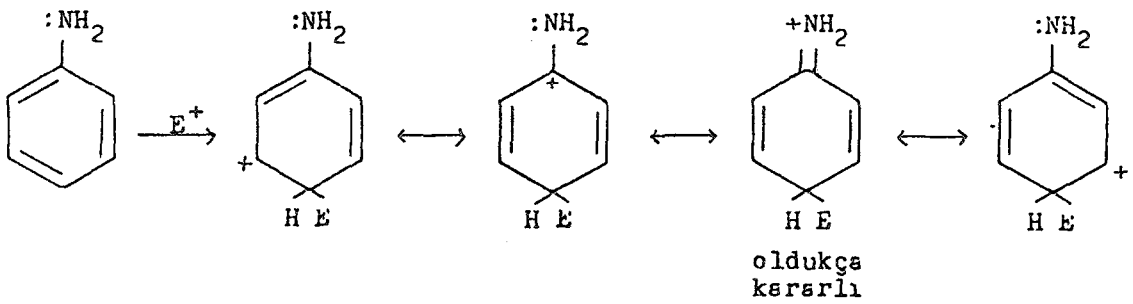
Sekil 1.4 Anilin'in Rezonans Yapıları

3,4,5 yapılarında görüldüğü gibi, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri o- ve p- konumlarında delokalize olmuş durumdadır. Bu nedenle azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, proton ile ortaklaşmaya daha az yatkındır. Elektron çiftinin delokalize olması proton alma eğilimini azaltır ve bu durum anilini kararlı yapar.

Amino grubunun halkaya elektron verme eğilimi halkayı elektrofilik substitusyona yatkın hale getirir. Bir -NH₂ substituentini içeren benzen halkasını orto, meta veya para konumlarına bir elektrofilin bağlandığı düşünülürse, her durumda oluşacak araürün veya geçiş hali katyonları için şekil 1.5 ve 1.6 daki rezonans yapıları yazılabilir.



Sekil 1.5 orto substitusyonu



Sekil 1.6 para substitusyonu

Amino grubunun bağlı olduğu karbon atomu yüksüz olduğundan azot atomu halkaya elektron vererek meta substitusyon araürününü daha kararsız hale getirir. Orto ve para substitusyonu, meta substitusyonuna göre daha kolay gerçekleşir.

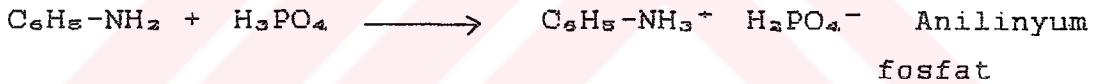
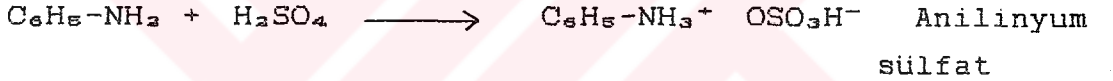
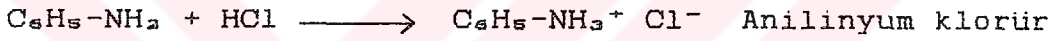
1.3.1. Anilinin Reaksiyonları

Anilinin reaksiyonlarını amino grubu ve aromatik halka üzerinde meydana gelen reaksiyonlar olarak iki grupta toplamak mümkündür.

1.3.1.1. Anilinin Amino Grubu Üzerindeki Reaksiyonları

1.3.1.1.1. Anilinin Anorganik Bileşiklerle Reaksiyonları

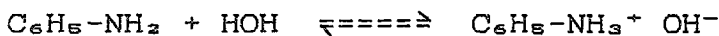
Anilin bazik özellik göstermesi nedeniyle hidroklorik asit, sülfürik asit veya fosforik asit gibi anorganik asitlerle tuz oluşturur.



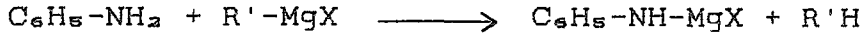
Anilin ve pek çok anorganik madde arasında katılma bileşikleri ve kompleksler oluşur. Örneğin çinko klorür, bakır klorür, uranyum tetraklorür ve bor triflorür katılma bileşikleri veya çift tuz oluştururlar. Diğer anorganik bileşikler ve metaller amin grubuyla reaksiyona girerek metalik anilidleri oluştururlar.

1.3.1.1.2. Anilinin Su ile Reaksiyonu

Anilinin su ile reaksiyonunda anilinyum hidroksit oluşur.



1.3.1.1.3. Anilinin Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu

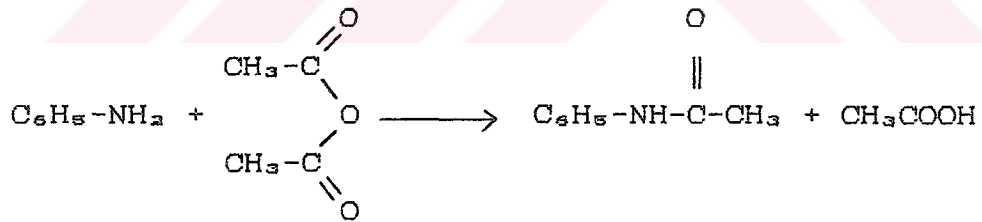


1.3.1.1.4. Anilinin Açılma Reaksiyonu

Anilin asit halojenürlerle veya asit anhidrit ile reaksiyona girerek açılır. Bu reaksiyonda anilin nükleofil olarak davranır. Aromatik halkaya bağlı amino grubu elektron vererek halkayı oldukça aktif hale getirir. Anilinin açılma reaksiyonu SCHOTTEN-BAUMANN reaksiyonu olarak bilinir.



Asetillendirme işlemi asetilklorürden ziyade daha çok asetik anhidrit kullanılarak yapılır.



$-\text{NH}_2$ grubu gibi $-\text{NHC(O)CH}_3$ grubu da halkayı aktive edici özellik gösterir ve bu grup o-, p- yönlendiricidir. Ancak $-\text{NHC(O)CH}_3$ grubu aromatik halkayı amino grubuna oranla daha az aktive eder. Karbonil grubundaki oksijenin elektron çekmesi, amid azotunun elektron yoğunluğunu amin azotunda olduğundan daha fazla azaltır. Böylece azot, elektronlarını aromatik halka ile ortaklaşmaya daha az yatkın hale gelir. Amid azotu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmış olması nedeniyle amidler aminlerden çok daha zayıf bazik özellik gösterirler.

Anilin asitlerle ve esterlerle reaksiyonunda da anilidleri olusturur. Fosforoksiklorür varlığında asetik, propionik, butirik ve benzoik asitlerle veya halojenli türevleriyle mükemmel bir şekilde reaksiyon verir. Dikarboksilik asitler ise dianilidleri meydana getirirler. Açillenme reaksiyonlarında esterlerinde kullanılmasına rağmen asitklorürler daha iyi bir verimle saf ürünleri verirler. Piridin-2,3-dikarboksilik asit gibi o-dikarboksilik asitler ftalik anhidrit ve türevlerine benzer şekilde N-fenilimidleri oluşturlar.

Anilinin fosgen ile reaksiyonu şartlara bağlı olarak birkaç ürün meydana getirir. Eşit molar oranlarda buhar fazı reaksiyonu fenil izosiyonat verir. Anilin-formaldehit kondensatları ile de olabilen bu reaksiyon poliizosiyonatları verir. Sulu çözeltide sodyum karbonat ile yüksek verimle difenilüre (karbanilid) elde edilir. Karbanilid, anilinin yüksek basınç ve sıcaklıklarda karbondioksit ile; katalizör varlığında karbonmonoksit ile ya da hidrojen peroksit varlığında karbonil sülfür ile reaksiyonundan da elde edilebilir. Anilin fenilizosiyonatla difenilüre, kloroformatlarla da ilgili üre-tanı oluşturunur.

Difeniltiyüre CS_2 ile anilinin reaksiyonundan elde edilir. Tiyüre ile anilinin reaksiyonundan da N-feniltiyüre oluşur. Siyanojen klorür ve anilin difenilguanidin; anilin ve trifenilguanidini oluşturunur.

Anilin ile etilen ve karbonmonoksidin yüksek sıcaklık ve basınçlarda reaksiyonu ile propiyonanilid oluşur.

1.3.1.1.5. Anilinin Alkillendirilme Reaksiyonu

Anilin, alifatik aminler gibi alkil halojenürler ile azot atomundan alkillendirilebilir. Reaksiyonda son ürün olarak kuaterner amonyum tuzları oluşur.

Anilinin trietilfosfat varlığında hidrokinon ile reaksiyonu p-anilinofenol; daha fazla ısıtma ile de N,N-difenil-p-fenilendiamin verir.

Anilinin, aktifleştirilmiş alümina üzerinde dimetil eter ile buhar fazındaki reaksiyonu N-metil ve N,N-dimetil türevlerini verir. 275-285°C de N,N-dimetilanilinin kantitatif miktarda elde edilmesi mümkündür. Difenil eter ve alüminyum silikat ile reaksiyon difenilamin ve fenol verir. Alkil ve aril halojenürler de alkilendirilmiş anilinleri verirler.

Butilklorür mono- ve di- substitue türevlerinin karışımını verirken, izopropilklorür N-izopropilanilin verir.

Oleil ve setil bromürler gibi uzun zincirli alkil halojenürler mono alkilendirilmiş ürünler oluştururlar. Bromobenzen ve diğer alkil halojenürler de anilin ile N-aril türevlerini vermek üzere reaksiyona girerler. 1,3-dibromopropan ile, N,N'-difenil-1,3-propandiamin oluşur.

Anilin, olefinlerle N-alkilendirilmiş ürünleri oluşturur. Etilenle ısı ve basınç altında çeşitli katalizörlerle N-etil veya N,N-dietilanilin oluştururlar. Benzer reaksiyonlar akrilonitril ve metil vinil keton ile de oluşur.

Anilinin aldehit ve ketonlarla indirgen alkilasyonu mono alkilendirilmiş anilinleri verir. Böylece, asetaldehit N-etilanilin, aseton varlığında N-izopropilanilin oluşturur. İstenmeyen yan ürünler hidrojenin aşırısı kullanılarak önlenbilir.

Anilin buharı, basınç altında ve 400°C nin üzerinde, aktifleştirilmiş alümina üzerinden geçirildiğinde %93'ün üzerinde bir verimle difenilamin oluşur. Difenilamin, anilin ile anilinhidroklorürün basınç altında ısıtılmasıyla da elde edilebilir.

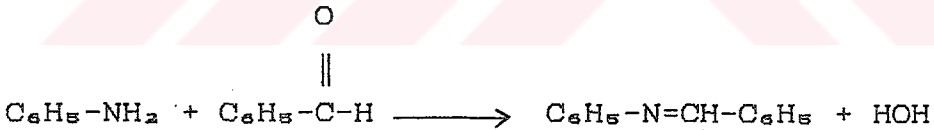
Anilinin p-aminofenol ile reaksiyonu 4-hidroksidifenilamin, 1- veya 2-naftilaminle reaksiyonu ise p-fenilnaftilamin verir.

Anilinin N-alkillendirilmesi için diğerlerine nazaran yeni bir yöntem de fosfat esterleriyle reaksiyonudur. Başlıca oluşan ürünler, N,N-dialkylanilinlerdir. Örneğin, N,N-dietyl-anilin %99 verimle trietylfosfattan elde edilir. Dimetil, dipropil ve dibutil türevleri benzer şekilde oluşur.

Anilin etilenoksid veya etilenimin ile N-(2-hidroksi-etyl)anilin(2-anilinoetanol) veya N-(2-aminoetyl)anilin vermek üzere reaksiyona girer.

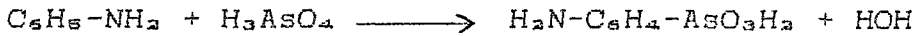
1.3.1.1.6. Anilinin Aromatik Aldehitlerle Reaksiyonu

Primer aminler aromatik aldehitlerle kondenzasyon yaparlar ve bir su molekülünün çıkmasıyla azometinler meydana gelir, bunlara genel olarak "Schiff Bazları" adı verilir.

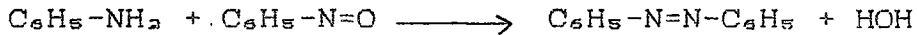


1.3.1.1.7. Anilinin Arsenöz Asidi ile Reaksiyonu

Anilinin arsenöz asidi ile ısıtılmasından arsenilik asit meydana gelir.



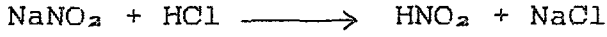
1.3.1.1.8. Anilinin Nitrozobenzen ile Reaksiyonu



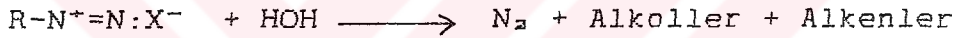
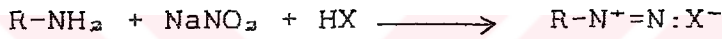
Bu reaksiyonda katalizör olarak asetik asit kullanılır.

1.3.1.1.9. Anilin'in Nitroz Asidi ile Reaksiyonu

Nitroz asidi kuvvetli bir asidin sulu çözeltisine sodyum nitritin ilavesiyle elde edilen zayıf ve kararsız bir asittir.



Primer aromatik aminlerin ve primer alifatik aminlerin nitroz asidi ile oluşan dizonyum tuzları birbirlerinden bazı farklılıklar gösterirler. Aromatik diazonyum tuzları kararlı, buna karşılık alifatik diazonyum tuzları kararsız olup çeşitli ürünlere parçalanırlar.



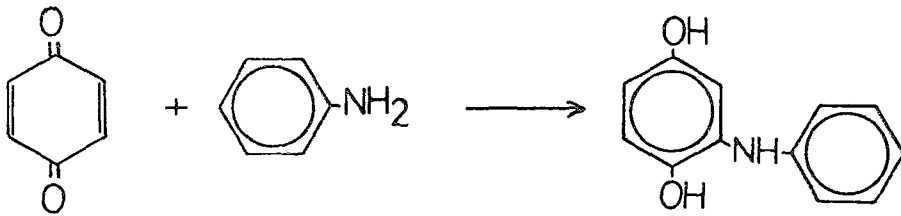
Primer aromatik diazonyum tuzlarının bozunmasını önlemek için reaksiyon karışımı 5°C'nin altında tutulmalıdır.

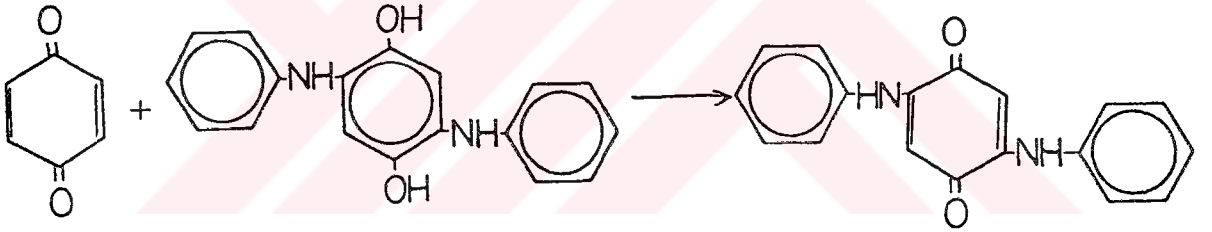
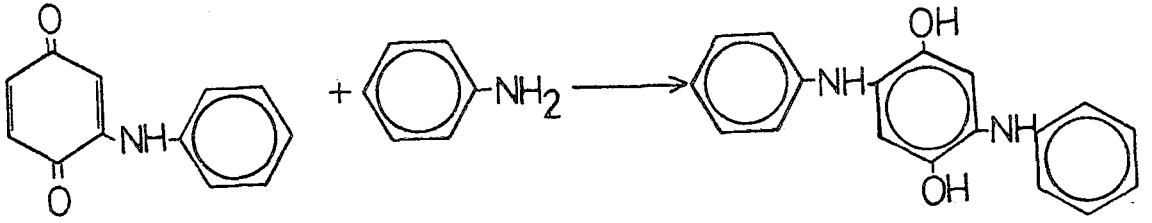
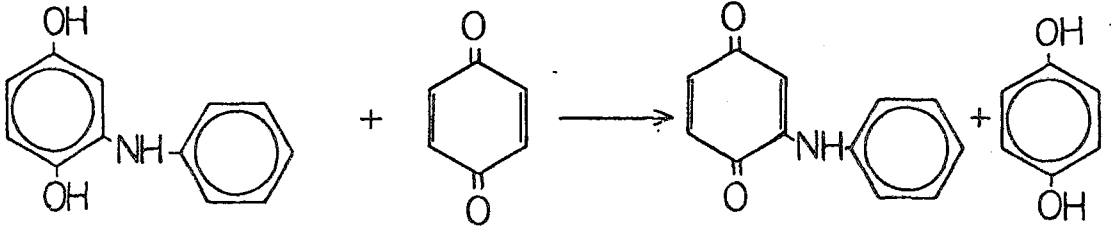


(X⁻ = Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, vb.)

Bu reaksiyonu gerçekleştirmek için asidin aşırısı kullanılmalıdır.

1.3.1.1.10. Anilin'in 1,4-Katılma Reaksiyonları





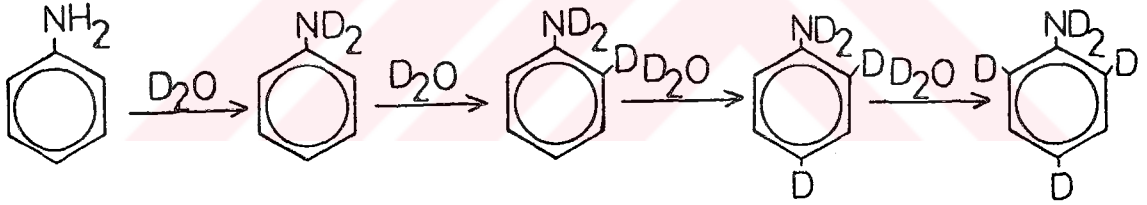
1.3.1.2. Anilinin Aromatik Halka Üzerinde Meydana Gelen Reaksiyonları

1.3.1.2.1. Anilinin Elektrofilik Substitusyon Reaksiyonları

Anilindeki halkaya bağlı azot atomu halkanın elektronları ile kısmi bir bağlantıya girerek elektrofilik substitusyonu aktive ederler. Elektrofilik substitusyon reaksiyonları anilindeki aromatik halkanın vermiş olduğu özelliklerdir.

Amino grubu elektrofilik aromatik substitusyonlarında bir o- ve p- yönlendiricisi olmakla beraber kuvvetli asidik ortamda yapılan elektrofilik aromatik substitusyon reaksiyonlarında bir m- yönlendiricisi olarak davranır. Bunun nedeni, zayıf bazın kuvvetli asit ile reaksiyona girerek amonyum bileşiğine dönüşmesidir. Amino grubu bağlı bulunduğu halkayı aktive ettiğinden, anilin ile yapılan elektrofilik substitusyon reaksiyonları çok kolay meydana gelir.

Benzendeki hidrojen atomları yerine, ancak susuz ortamda kuvvetli döteroasit aracılığı ile döteryum geçebilir. Fakat amino grubu kuvvetli aktive edici bir grup olduğundan, anilin orto ve para konumlarındaki hidrojen atomları yerine sulu çözeltide dahi döteryum girebilir. Ancak amino grubunun hidrojenleri yerine döteryum geçmesi doğal olarak daha kolay olur. Reaksiyon asitlerle katalizlenir. Halkaya her bir döteryum atomunun girişi bir araürün katyonu üzerinden gerçekleşir.



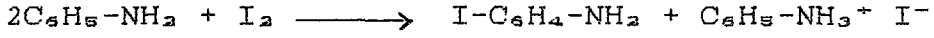
1.3.1.2.1.1 Anilin Halojenlenme Reaksiyonu

Anilin katalizör gerektirmeksizin sulu çözeltide dahi oldukça kolay halojenlendirilir. Reaksiyonu çok hızlıdır. Sulu çözeltide klor ve brom ile reaksiyonunda 2,4,6-trikloro veya 2,4,6-tribromoanilinler oluşur. Halojen atomları amino grubunun bazikliğini azalttığından bu bileşikler çözeltide tuz oluşturamazlar ve bu nedenle anilin tuzlarında sulu çözeltide aynı reaksiyon ile aynı bileşikleri oluştururlar.

Anilinın aktifleştırmış karbon zerından klorlandı- rılması o-kloroanilinini ve trikloroanilinini verir. Kloranil susuz H₂SO₄ içinde klorun aniline etkisiyle oluşur.

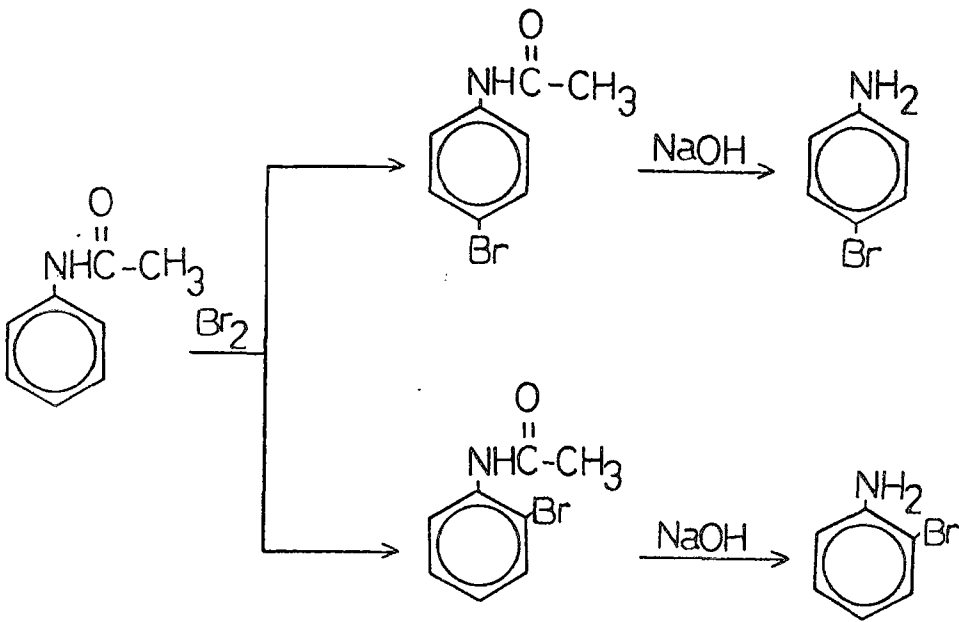
Anilin eter içersinde ve dşuk sıcaklıkta hipokloröz asit ile N,N-dikloroanilin(fenildikloramin) oluşturur.

Aktivitesi en az olan iyot bile anilin ile kolayca reak- siyon verir. Eşit molar miktardaki iyot, cıva oksid varlığın- da p-iyodoanilin, aşırı miktardaki iyot ise 2,4-diiyodoanilin oluşturur.



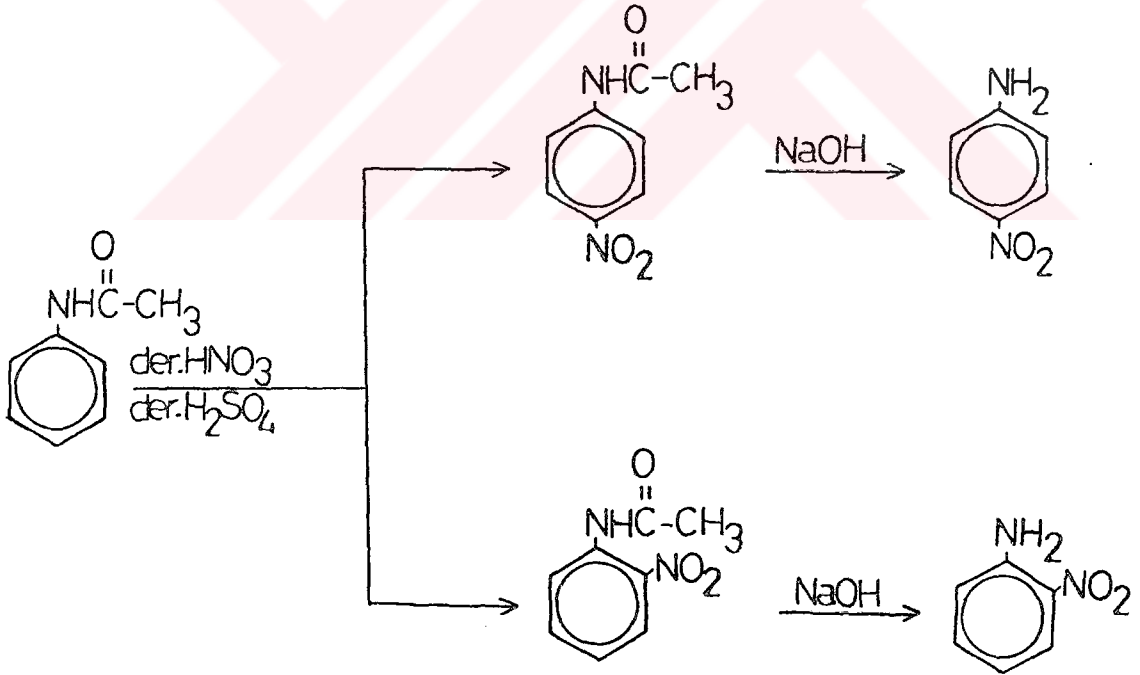
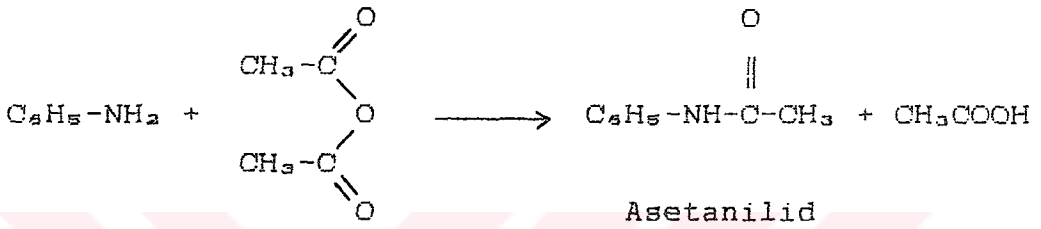
p-iyodoanilin anilinyum iyodür

Klor ve brom ile yapılan halojenasyonda anilin yerine asetanilid kullanılırsa, asetillendirme ile amino grubunun aktifleştirici etkisi azaltılmış olduğundan halojenasyon mono-halojeno türevlerinin oluşumu ile sonuçlanır. Örneğin, p-kloro ve p-bromoasetanilid ve bunlardan da serbest aminler elde edilebilir.



1.3.1.2.1.2. Anilinin Nitrolanma Reaksiyonu

Anilinin nitrolanabilmesi için amino grubunun korunması gerekir. Bu nedenle amino grubu önce asetik anhidritle asetillendirilir. Elde edilen asetanilidin nitrolanması orto ve para türevlerini verir ki bunların hidrolizinde orto ve para nitroanilinler elde edilir.

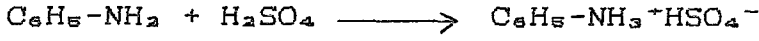


Anilin-bortriflorür kompleksi nitrik asit ve sülfürik asitle reaksiyona girdiğinde o-, m- ve p-nitroanilinin karışımı oluşur. Başlıca meta izomeri meydana gelir. Reaksiyon azottetraoksitle yapılırsa N-nitroanilin oluşur.

1.3.1.2.1.3. Anilinın Sülfolanma Reaksiyonu

Ticari üretimde derişik H_2SO_4 ile anilinın sülfolandırılmasında araürün sülfanilik asidin para izomeridir. Bununla birlikte bazı şartlarda önemli miktarlarda metanilik ve ortanilik asitler elde edilir.

Anilinın sülfürik asit ile reaksiyonu anilinyum hidrojen sülfat verir. Bu tuzun $180-200^\circ C$ de ısıtılması ile anilin sülfolanabilir ve araürün p-aminobenzensülfonik asittir.



Anilinyumhidrojensülfat



Sülfanilik asit(suda çözünmez)

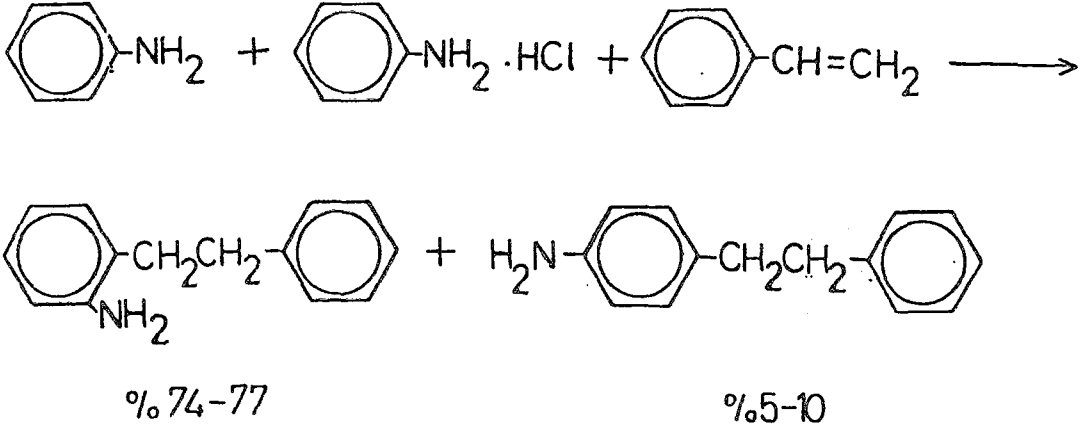


p-Aminobenzensülfonik asit
(suda çözünür)

1.3.1.2.1.4. Anilinın Alkillendirilme Reaksiyonu

Anilin basınç altında alüminyum anilid ve etilen ile ısıtıldığında, 2-etil ve 2,6-dietilanilini verir. Daha yüksek molekül ağırlıklı olefinler daha az reaksiyona girerek dallanmış zincir türevlerini verirler. N-alkilanilinler etilenle düşük sıcaklıkta reaksiyona girerek orto substitusyon ürününü verirler.

Anilin, anilinhidroklorür ve stiren ile %74-77 verimle o-(2-feniletıl)anilin ve %5-10 verimle para türevini verir.



Anilin 1-buten veya 3-metil-1-buten ile aminosilikat üzerinde reaksiyona sokulduğunda p-alkil türevleri ve az miktarda N-alkilasyon ürünleri oluşur.

Belirli şartlar altında N-alkilanilinler C-alkil izomerlerine çevrilirler. Örneğin; N,N-dimetilanilin alümina üzerinde 440°C'de ısıtıldığında p-toluidin ve mesidinden izole edilebilen primer ve sekonder aminlerin bir karışımını verir. Daha büyük alkil gruplarının daha kolay göçtüğü görülmektedir. N-Etilanilin 200-300°C'de çeşitli katalizörlerle p-etilanilin verir. Bu reaksiyon, N-alkilanilinlerin hazırlanması sırasında meydana gelen yüksek halka alkilasyonlarını açıklayabilir.

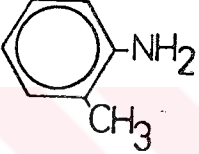
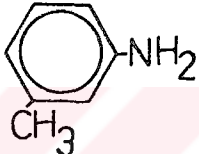

1.3.2. Anilinın Baz Özelliği

Anilin turnusolu etkilemeyen ve tuzları kolayca hidrolize uğrayan zayıf bir bazdır. Aromatik halkanın asidik etkisinden dolayı amonyak ve alifatik aminlerden daha zayıf bazik özellik gösterir.

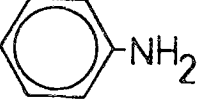
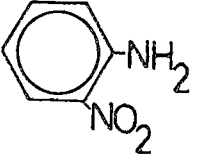
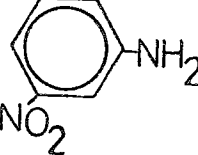

	$:\text{NH}_3$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
pK_b	4.75	3.36	9.38

Anilin molekülündeki azot atomuna veya halkaya alkil gruplarının bağlanması, bazikliği az ve düzensiz şekilde etkiler.

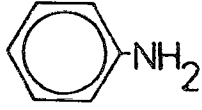
	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-NHCH_3$	$C_6H_5-N-(CH_3)_2$
pK_B	9.38	9.60	9.62

			
pK_B	9.62	9.33	9.00

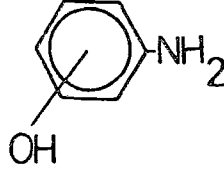
Elektron çekici ve mezomerik etkili grupların halkaya bağlanmasıyla bazik özellik aniline göre o- ve p- izomerlerde daha azdır, m- izomerde mezomeri yoktur.

				
pK_B	9.38	14.28	11.55	13.02

Serbest elektron içeren ve mezomerik etki yapabilen -OH ve -OCH₃ gibi grupların halkaya bağlanmasıyla sadece orto ve para izomerlerin baziklik dereceleri artabilir.



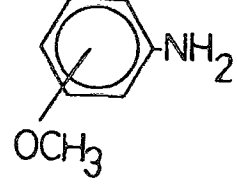
9.38



o- 9.28

m- 9.83

p- 8.50



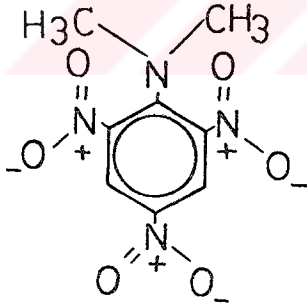
o- 9.51

m- 9.80

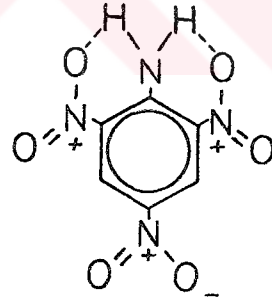
p- 8.71

pK_b

Anilin ile N,N-dimetilanilinin baziklik derecelerinin hemen hemen aynı olmasına rağmen 2,4,6-trinitro-N,N-dimetilanilinin baziklik derecesi 2,4,6-trinitroanilinin baziklik derecesinden oldukça fazladır.



2,4,6-trinitro-N,N-dimetilanilin



2,4,6-trinitroanilin

Bunun nedeni 2,4,6-trinitro-N,N-dimetilanilindeki metil gruplarının sterik engellemesinden dolayı azot atomu üzerindeki serbest elektron çifti içeren p orbitallerinin halkadaki karbon atomlarının p orbitalleriyle paralel olmaması dolayısıyla mezomerik etkinin engellenmesidir. 2,4,6-Trinitroanilin molekülünde böyle bir sterik engelleme olmadığından azot

atomunun p orbitalleriyle karbon atomlarının p orbitalleri birbirlerine paraleldir. Bu nedenle azot atomu üzerindeki serbest elektron çifti mezomerik etki ile nitro grupları tarafından çekildiğinden 2,4,6-trinitroanilin çok daha zayıf bazdır.

1.4. ANILININ TOKSİK ÖZELLİĞİ

Diğer aromatik primer aminler gibi anilin yüksek derecede toksik özellik gösterir. Anilin, toz ve buharlarının solunumu ya da tozlarının yiyecek ve tükürük ile yutulmasıyla olduğu kadar, deri yolu ile absorblendiğinde de zehirli olmaktadır. Anilin ile ıslanmış ve deri ile temasta olan giysiler çoğu kez vucut içine anilin taşıyabilir. Anilin gözler için de tehlikelidir. Anilinın zararlı olduğu ilk kez Alman boya sanayiinde keşfedilmiş ve aniline maruz kalan insanlarda "anilin tümörü" nün geliştiği gözlenmiştir. Günümüzde, endüstride meydana gelen her ciddi zehirlenme bulunan metodlarla önlenilmektedir.

Anilin, akut ve kronik zehirlenmeye neden olabilir. Kan ve sinir sistemi üzerinde etki eder; yorgunluk, iştahsızlık, baş ağrısı, baş dönmesi, konuşma karışıklığı ve üriner sistemde değişikliğe sebep olabilir. Toksik miktardaki anilinın emilimi siyanoza neden olur. Siyanozun belirtileri ise dudakların ve dilin mavimsi bir renge dönüşmesidir. Bu da kandaki hemoglobininin methemoglobine dönüşmesi, dolayısıyla dokulara oksijen gitmemesi sonucu oluşur. Kanın methemoglobin içeriği belirli bir düzeyin üzerine çıktığı zaman anoxia (oksijensiz kalma) nedeniyle ölümle sonuçlanır. Hava içinde anilin buharının önerilen eşik limiti (treshold, TLV) 8 saatlik bir temas süresi için 0.5 ppm dir.

Düşük konsantrasyonlara sürekli maruz kalındığında kronik zehirlenme oluşabilir. İlk belirtiler ciltte solukluk daha sonra anemi ve yorgunluktur. Başlangıçta tedavi edildiğinde ve yeniden karşılaşma tehlikesi olmadığında kalıcı olarak zarar vermez.

1.4.1. Tedavi ve ilaç

Anilin bulaşan giysiler derhal çıkarılmalı, deriye temas eden anilin hızla uzaklaştırılmalıdır. Bunun için deri, ılık su ve sabun ile acilen yıkanmalı, daha sonra hasta bir ilk yardım merkezine götürülmelidir. Eğer anilin göze sıçramışsa, en az 15 dakika bol miktarda ılık su ile gözler yıkanmalıdır. Ağız yoluyla alındığında hasta hemen kusturulmalı (su ve hardal, sabun-su emülsiyonu) ve midesi yıkanmalıdır; solunum yoluyla alındığında oksijen, amonyak gibi uyarıcılar kullanılabilir. Solunum durmuşsa suni solunum cihazlarına başvurulur. Bol miktarda süt, kahve, kafur ya da eter verilir ancak alkol ve hint yağı verilmez. Tıbbi tavsiyelere uyulması gerekir.

1.4.2. Depolama ve Taşıma

Anilin, kesin yangın tehlikesi olan yerlerden uzakta ve tercihen açık alanlarda depolanmalıdır. Böyle depolardaki herhangi bir elektrikli alet tavsiye edilen şekillerde yerleştirilmelidir. Yüksek ısı anilinin toksik ve yanıcı buhar çıkarmasına neden olur. Bu da anilinin depolandığı yerde veya yakınında yangına sebebiyet verir.

Kişisel koruma aletleri gerekli koruma için veya sağlıklı çalışma için yeterli değildir. Önerilen koruma önlemleri giriş tankları ve çevreyi olduğu kadar etkilenen kişileri de kimyasal olarak korumayı içine alır. Korunma için, gaz maskeleri, lastik eldivenler, önlükler, ayakkabı ya da botlar kullanılmalıdır. Anilinin deriyle temasının önlenmesi için büyük dikkat gösterilmeli örtüler veya içteki giysiler korunmalıdır.

Bu maddenin meydana getirdiği yangınların köpük, CO₂, CCl₄ ve kuru kimyasallar kullanılarak söndürülmesi tavsiye edilmektedir. Su kullanımından kaçınılmalıdır.

1.5. ANİLİNİN KULLANIM ALANLARI

Amerika'da üretilen anilinın yaklaşık 2/3'ü lastik endüstrisinde geri kalan miktarının büyük bir kısmı ise azo, trifenilmetan, safranin, indulin, nigrosin, oksazin, sülfür ve antrakınon boyları gibi çeşitli boyların üretiminde kullanılır. Color Index'teki 170 boya anilinın kendisinden, 700'ün üzerinde boya ise anilin türevlerinden hazırlanır. TABLO 1.5 'de çeşitli sınıflardaki ticari boylardan bazıları gösterilmiştir.

TABLO 1.5 Çeşitli Sınıflardaki Ticari Boyalardan Bazıları

<u>Boya Sınıfı</u>	<u>Color Index, Adı</u>	<u>Color Index, Numarası</u>
Azo	Solvent Yellow 1	11000
Azo	Solvent Yellow 2	11020
Azo	Basic Orange 2	11270
Azo	Basic Orange 1	11320
Azo	Solvent Yellow 14	12055
Azo	Pigment Red 64	15800
Azo	Acid Orange 12	15970
Azo	Acid Orange 10	16230
Azo	Acid Red 29	16570
Azo	Acid Red 33	17200
Azo	Direct Red 118	17780
Azo	Direct Orange 75	17840
Azo	Acid Red 1	18050
Azo	Acid Red 106	18110
Azo	Acid Yellow 11	18820
Azo	Acid Black 1	20470
Azo	Acid Green 20	20495
Azo	Acid Blue 116	26380
Azo	Direct Black 3	27710
Azo	Direct Red 23	29160

(Tablonun devamı)

<u>Boya Sınıfı</u>	<u>Color Index, Adı</u>	<u>Color Index, Numarası</u>
Azo	Direct Black 38	30235
Azo	Direct Black 4	30245
Azo	Direct Green 1	30280
Trifenilmetan	Basic Red 9	42500
Trifenilmetan	Basic Violet 14	42510
Safranin	Basic Violet 5	50205
Safranin	Basic Red 2	50240
indulin	Solvent Blue 7	50400
Nigrosin	Solvent Black 5	50415
Oksazin	Mordant Blue 56	51120
Antrakinin	Acid Violet 34	61710
Antrakinin	Mordant Black 13	63615
Indigo	Vat Blue 1	73000

Anilin ve türevlerinin lastik endüstrisinde en geniş kullanımı volkanizasyon hızlandırıcıları, antioksidanlar ve antidegradanların hazırlanmasındadır. Hızlandırıcılar, merkaptobenzotiazol ve diğer tiazol türevleri ve anilin-aldehit kondensatlarını kapsamaktadır. Lastik antioksidanları arasında N-fenil-2-naftilamin ile difenilamin ve çikloheksilamin türevleri bulunmaktadır. N-Fenil-1-naftilamin, lastik antioksidanı olarak organik sentezlerde ve boya aramaddesi olarak da kullanılır. Anilin, kalıplama, kalafatlama, dolgu maddesi ve yapıştırıcı için kullanılan çeşitli silikon lastikler için volkanizasyon maddesidir.

Anilin ve türevleri üretilen elastomerlerin hazırlanmasında da kullanılır. Aldehit kondensatları polyester üretilenlerin volkanizasyonunda katalizör olarak kullanılabilirler. 4,4'-Metilendianilin, Spandex tipi fiberlerin üretiminde yararlanan ilgili diizosiyanatın üretiminde kullanılır.

Çeşitli birçok reçine anilin-formaldehit reçineleri olarak tanımlanırlar. İlk anilin-formaldehit kondenzasyon ürünleri koyu renkten zarar görmekteydi ve termoset özellikleri azdı, fakat elektriği yalıtma özellikleri, mükemmel su ve çözücü dayanıklılıkları ve UV ışıktaki stabiliteleri vardı. Anilin-formaldehit reçineleri kondenzasyon reaksiyon karışımındaki fenol, melamin, aseton, alifatik poliamidler veya p-hidroksibenzensülfonik asidin birleşmesiyle değişiklik yapmaktadırlar.

Anilinden epoksi reçinelerinin üretiminde de yararlanılır. Anilin ile epiklorhidrinin 100°C de ısıtılmasını takiben kostik ile muamelesinden düşük erime noktalı polimer elde edilir. Reçineler anilin ve rezorsinol diglisidol eter veya 4,4'-diprobilendifenol gibi aril diglisidol eterlerden de hazırlanır. Anilin ile bortriflorürün katılma ürünü sertleştirilmiş epoksi reçineleri için katalizör yada volkanizasyon maddesi olarak kullanılır. 4,4'-Metilendianilin, difenilamin veya anilin trimellitik anhidrit ile epoksi reçinelerinin volkanizasyonunda katalizör olarak kullanılır.

Anilin ve türevleri petrol endüstrisinde katkı maddesi olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır. Anilin ve N-alkil türevleri, tetraetil kurşun ile bir karboksilik asit kombinasyonunda kullanıldığında sinerjistik antidarbe etkisine sahiptirler. Anilin, hava yakıtları için de mükemmel bir darbe yok edicisi olarak etki eder. Eşit hacimde anilin, metil alkol, etil alkol ve su içeren karışım patlamasız hava yakıtı olarak kullanılır.

Roket yakıtları anilin yada N-etilanilinden ibarettir; her ikisi de dumanlı nitrik asit varlığında kendiliğinden tutuşur. Bu yakıtların dezavantajları yüksek toksisiteleri ve nispeten pahalı oluşlarıdır. Kendikendine tutuşabilen bir yakıt derişik nitrik asit ve bir oksidasyon katalizörü karışımına bir hidrokarbonun katılmasıyla hazırlanır; yanma başla-

tıcısı anilin, N,N-dimetilanilin, ksilidin ve demir pentakarbonilden ibaret olan bir hidrokarbonu içerir. 2,4,5-Trinitroanilin barutlar için detonator ve bileşen olarak geniş ölçüde kullanılır.

Tekstil endüstrisinde anilin ve türevlerinden boya aramaddesi olarak yararlanılır. Akrilonitril ve allil-p-toluen-sülfonat kopolimerlerinin asit boylarla olan ilgisi sulu veya alkollü anilin ile ön işleme iyileştirilir, oysa akrilonitril fiberlerdeki kıvrım sulu anilin çözeltisini ısıtmakla yapılmaktadır. Anilin etilenimin ile ısıtılmasıyla tekstil yumuşatıcıları elde edilir. Anilin 6 mol etilenoksit ile olan reaksiyonunun ürünü viskoz bir çözeltiye yada suni ipek banyosuna katıldığında sağlam dokuma ipliği üretilir.

Anilinden elde edilen hidrokinon fotoğrafçılık kimyasalı ve antioksidan hazırlanmasında araürün olarak önemlidir.

Anilin, kağıt üretiminde sülfid geliştirmeyi izlemek için reaktif olarak kullanılır. Anilin ile sindirim asidi çalkalandığında hemen koyu bir renk verir ve kağıt hamurundaki reaksiyon hızlanır.

Metalurji endüstrisinde anilin çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, çeliğin soğuk fosfatlanmasından katalizör olarak, çelik üretiminde karbonlu nitürleme reaktifi olarak ve alüminyum ile çinkonun temizlenmesinde inhibitör olarak kullanılmasıdır.

Anilin ve hidroklorürü nikel kaplama banyolarına katıldığında mükemmel bir parlaklaştırıcı etki göstermektedir. Silikon ve germanyum diodlar ve transistörlerin, nitrik asit, hidroflorik asit, glasial asetik asit ve az miktar anilin karışımına batırılarak yüzeyde oyulma olmaksızın parlatılması yapılabilmektedir.

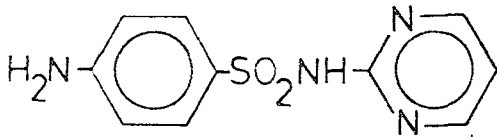
Anilinin çeşitli asit tuzlarından korozyon inhibitörleri olarak yararlanılmaktadır. Anilin ile tuzundan oluşan perkloroflorokarboksilik asit pas, korozyon ve oksidasyon inhibitörü olarak kullanım alanı bulur. Anilinin tuzları veya reaksiyon ürünlerinden benzin ve yağlama yağlarında katkı maddesi olarak ve çeşitli arıtma işlemlerinde de kullanılmak üzere yararlanılmaktadır.

Anilin ve türevleri çeşitli polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır; anilin benzoat kaprolaktam polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır. Diğer anilin tuzları ve N-metilanilin, çeşitli doymamış monomerlerin kopolimerizasyonu yada polimerizasyonu için katalizör olarak etki eder. Anilin türevleri, polimerizasyon dışında çeşitli organik reaksiyonlarda da yeterli katalizörlerdir. Butadien anilin fosfat katalizörü varlığında 1,3-butendiol'den elde edilir, oysa sodyum anilid halojenli alkanlardan asetilenik hidrokarbonların hazırlanmasında etkili bir katalizördür. Diazo-ketonun halkalanması hidrojen bromür yada bortriflorürlü ortamda tercihen indol verir. Anilin potasyum siyanonikelat, bakır(I)klorür veya nikel bromür ile kompleksler oluşturur ki bunlar genellikle çeşitli organik reaksiyonların genel katalistleridir.

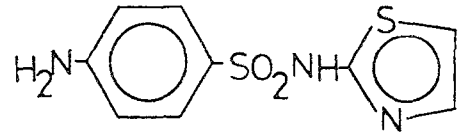
Anilin türevlerinin tarımsal kullanımları az miktardadır. Difenilamin depolama sırasında elmalarda oluşabilecek mantarın gelişmesini durdurmak ve kontrol etmek amacıyla kullanılır. Amerika'da 1962'deki bir kanunla elmalar üzerinde difenilamin kalıntısının 10 ppm olmasına müsaade edilmiştir (SNELL-HILTON,1967). Bu fungusid hasad öncesi sprey olarak uygulanılmaktadır. Kalıntı difenilamini saptamak için özel mikroanalitik teknikler geliştirilmiştir. İzomerik monokloro-anilinler genellikle insektisid olarak kullanılır. Fumigant fungusitler 2,4,6-trikloroanilin paraformaldehit karışımını içerirler.

Anilin bileşikleri birçok pestisidin hazırlanmasında araürün olarak kullanılır. Bu toksik bileşikler arasında alkiltiyobenzotiyazoller, 2-benzotiyazolsulfenamidler, 2-merkaptobenzotiazol tuzları, 2-haloallil N-alkil ditiyokarbanilatlar, fenoksiasetoksi-2-butin türevleri ve 3-substituentli ftalidler vardır.

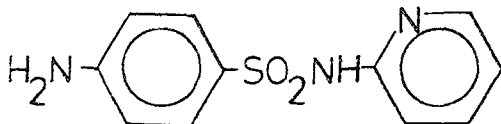
İlaç endüstrisinde en önemli anilin türevleri m-nitroanilinden veya sikloheksilaminden türetilen sentetik tatlandırıcı maddeler, sülfa ilaçları ve asetaniliddir. Asetanilid farmoside bir antipiretik ve analjezik olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Sınırlı şekilde formanilid bir antipiretik ve analjezik olarak kullanılmıştır, ayrıca lokal anestezik olarak uygulama alanı vardır. Asetanilid bazı sülfa ilaçlarının sentezinde kullanışlı bir başlangıç maddesidir. Bunun nedeni amino grubu üzerindeki asetil grubunun koruyucu etkisidir ki bu grup kolaylıkla hidrolizlenir. Genelde sülfa ilaçları sülfanilik asidin substitue amidleridir ki bunlarda substituent grup heterohalkalıdır. Bunlar cocci gruplarına karşı bakteriyostatik etkiye sahiptir. Bu ilaçlar arasındaki en önemli gruplar sülfadiazin(pirimidin), sülfatiazol(tiazol), sülfamerazin(4-metilpirimidin), sülfapirazin(pirazin), sülfapiridin, sülasetamid ve süksioilsülfatiazol dur.



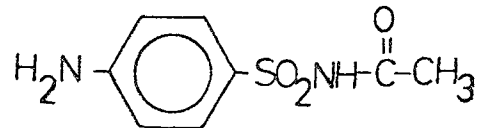
Sülfadiazin



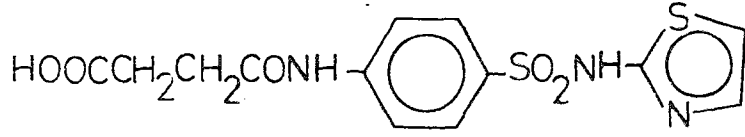
Sülfatiazol



Sülfapiridin



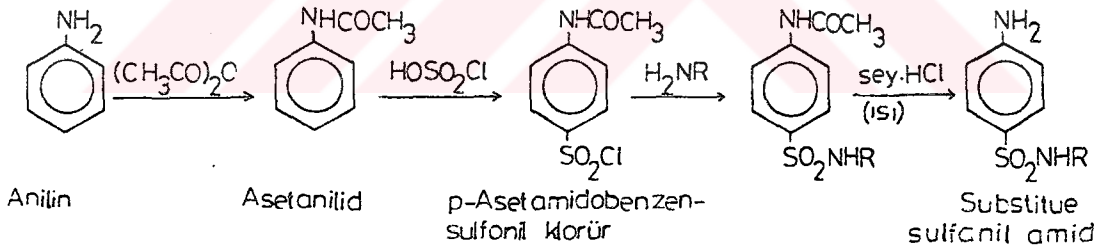
Sülfasetamid



Süksioilsülfatiazol

Sülfapiridin zatürreye karşı, sülfasetamid idrar yolu hastalıklarına karşı, süksioilsülfatiazol ve ftalilsülfatiazol sindirim yolu hastalıklarına karşı etkindirler.

Sülfa ilaçlarının yerini son zamanlarda antibiyotiklerin almış olmasına rağmen, bu ilaçların büyük bir bölümü tıpta bugün de kullanılmaktadır. Sülfamidler anilinden aşağıdaki reaksiyona göre sentez edilirler.



Sülfanilamidin bakterisid etkisi yoktur, fakat bakterilerin üremelerini durdurarak organizma tarafından yok edilme-lerini sağlar. Böyle bir etkiye "bakteriyostatik etki" ve metabolik işlemleri durduran maddelere de "antimetabolitler" denir.

Anilinin sulu çözeltisi alüminyum, kromik, demir(II), civa(I), civa(II), brom, kurşun, çinko iyonlarının saptanması için kalitatif reaktif olarak kullanılabilir. Bes değerlikli vanadyumun kalorimetrik saptanmasında iyonun anilin ile reaksiyonu sonucu oluşan mavi-yeşil renkli boya kullanılır.

1.6. ANİLİNİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Anilin ticari olarak devamlı "buhar fazı prosesi" yada "batch çözelti yöntemi" kullanılarak nitrobenzenin indirgenmesiyle üretilmektedir. Safsızlıkların nitrobenzen yada kısmen indirgenmiş araürünler olduğu düşünülmektedir. Diğer bir ticari işlem klorobenzenin aminasyonudur. Anilin fenolun aminasyonu ile de hazırlanabilir fakat bu işlem ticari olarak kullanılmamaktadır. Bu hazırlama yöntemlerinde en büyük yan ürün difenilamindir.

Anilin tuzları, anilinin HCl ve H₂SO₄ ile direkt reaksiyonuyla hazırlanır.

N-Alkil anilinler genellikle anilinin alkanol veya alkil halojenürle muamele edilmesinden yararlanarak üretilir. Normal olarak üretilen ticari ürünler anilin ve N-substitue mono- ve dialkil anilinlerin karışımıdır. N-Metilanilin, anilinin bakır-alüminyum katalizörü eşliğinde metil alkol ile reaksiyonundan ya da metiliyodür ile ısıtarak %96 verimle elde edilebilir. Kaynama noktaları birbirlerine son derece yakın olduğu için destilasyonla ayrılamayan N-metil ve N,N-dimetilanilin karışımı elde edilir. Karışımın ayrılması, anilin-formaldehit kondenzasyon ürününden indirekt yol kullanılarak N-metilanilin hazırlanmasıyla önlenebilir. Dimetilanilin, anilinin metil alkol ile basınç altında bir asit katalizörle ısıtılmasıyla, %35 verimle üretilebilir; 230°C nin üzerindeki sıcaklıklarda halka metilasyonu olur.

N-Etilanilin ticari olarak anilinhidroklorürün etil alkol ile 180°C de ısıtılmasıyla üretilir. Anilinin etil alkol ile Raney nikeli üzerinde geri soğutucu kullanarak ısıtılması %83 ün üzerinde bir verimle N-etilanilin elde edilir. Dietilanilin, anilinhidroklorürün aşırı etil alkol ile 180°C'de ve basınç altında ısıtılmasıyla üretilir.

N-Etil-N-fenilbenzilaminin üretimi, N-etilanilin sulu NaOH gibi alkali ortamda benzilklorür ile reaksiyonundan olmaktadır. Difenilamin, anilin alüminyum katalizör varlığında kondenzasyonu ile ya da anilin ile anilinhidroklorürün 210-240°C de ve 90 psi basınçta katalizörsüz olarak 30-35 saat reaksiyonuyla elde edilir. Difenilamin, anilin çinko kompleksinin fenol ile muamele edilmesiyle de hazırlanabilir.

İzomerik toluidinler, ilgili mononitrotoluenlerin katalitik olarak, ya da demir ve seyreltik asit ile indirgenmesiyle hazırlanır. Bulunabilecek safsızlıklar indirgenmemiş nitro bileşikleri veya kısmen indirgenmiş araürünlerdir.

Altı izomerik ksilidinin karışımı, ticari ksilenin nitrolanması ve indirgenmesi ile üretilir. Bu karışımdaki başlıca izomer asetat olarak ayrılabilen 2,4-ksilidindir. Kalan kısma HCl katılmasıyla 2,5-ksilidin ayrılır. Kalan karışım yoğunlaştırılıp ısıtılırsa 2,6-ksilidinhidroklorür süblimleşir. Artık bazik hale getirilir ve kalan izomerler formil türevlerine çevrilir; 2,3-ksilidin formil bileşiği ayrılır. Formil bileşikleri kolaylıkla serbest bazlara hidrolizlenir. 3,5-Ksilidin, 2,4-dimetil-6-nitroanilin deaminasyonundan sonra nitro grubunun indirgenmesiyle hazırlanır.

4,4'-Metilendianilin ticari olarak 55-60°C de derişik HCl varlığında anilin formaldehit ile kondenzasyonu yardımıyla elde edilir. Diğer bir yöntem ise anilinhidroklorürün metanol ile 60-90°C de ısıtılmasıdır. Ticari üründeki safsızlıklar anilin, 2,4'-metilendianilin ve 2,2'-metilendianilindir.

o-Anisidin aşağıdaki yöntemlerden biriyle hazırlanabilir.

- (a) o-Nitroanisolin indirgenmesi;
- (b) o-Nitrofenolün metillendirilmesini takiben indirgenmesi;
- (c) o-Nitroklorobenzenin indirgenmesini takiben metil alkol ve kostik ile etkileştirilmesi

m-Aminofenolun metillendirilmesi m-anisidinin hazırlanmasında kullanılır. p-Anisidin, o-anisiin için kullanılan yöntemlerle hazırlanır, yalnız başlangıç maddesi p-izomeridir.

Fenetidinler, anisidinlerin hazırlanmasında kullanılanlara benzer yöntemlerle hazırlanır.

Kresidin, p-krezolün nitrolanmasından sonra metillenmesi ve nitrokrezolün indirgenmesiyle hazırlanır.

Formanilid, anilinin konsantre formik asitle geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanır. Asetanilid genellikle anilinin asetik anhidrit yada asetik asitle geri soğutucu altında ısıtılmasıyla elde edilir.

Monokloroanilinler genellikle ilgili nitro bileşiğinin indirgenmesiyle hazırlanır. Bulunabilecek başlıca safsızlıklar nitro bileşikleri, kısmen indirgenmiş araürünler ve başlangıç maddelerinde bulunan karışımlardan oluşan izomerik kloro bileşikleridir.

Dikloroanilinler diklorobenzenlerin nitrolanması ve indirgenmesiyle elde edilir; p-diklorobenzen 2,5-izomerini, o-diklorobenzen 3,4-izomerini verir.

2,6-Dikloro-4-nitroanilin, p-nitroanilinin sülfolanması ile oluşan 2-amino-5-nitrobenzensülfonik asidin iki basamaklı klorlandırılması ile yada benzendeki p-nitroanilin çözeltisinin 20°C de ters-butylhipoklorür ile direkt klorlandırılmasıyla üretilir.

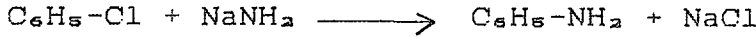
Ortanilik asit, o-kloronitrobenzenin sodyum polisülfür ile muamele edilmesiyle hazırlanır, o-nitrobenzensülfonik asit oluşur ve nitro grubu indirgenir. Metanilik asit, ilgili

m-nitrobenzensülfonik asidin indirgenmesiyle hazırlanır. Anilin sülfatın 180-190°C de ısıtılmasıyla p-sülfonik asit çevrilmesi sonucu sülfanilik asit hazırlanır.

o-Nitroklorobenzenin amonolizi o-nitroanilini verir, hazırlama için diğer bir yöntem sülfanilik asidin nitrolanması ve desülfonasyonudur. m-Nitroanilin, m-dinitrobenzenin sülfürlerle kısmi indirgenmesi sonucu elde edilir. p-Nitroanilin p-nitroklorobenzenin amonolizi ile ya da asetanilidin nitrolanmasını takiben hidrolizi ile elde edilir. 2,4-Dinitroklorobenzenin amonolizi 2,4-dinitroanilini verir. 2,4,6-Trinitroanilin, 2,4,6-trinitroklorobenzenin amonolizi ile hazırlanır, diğer bir yöntem ise 1,3,5-trinitrobenzenin hidrazin ile reaksiyonudur.

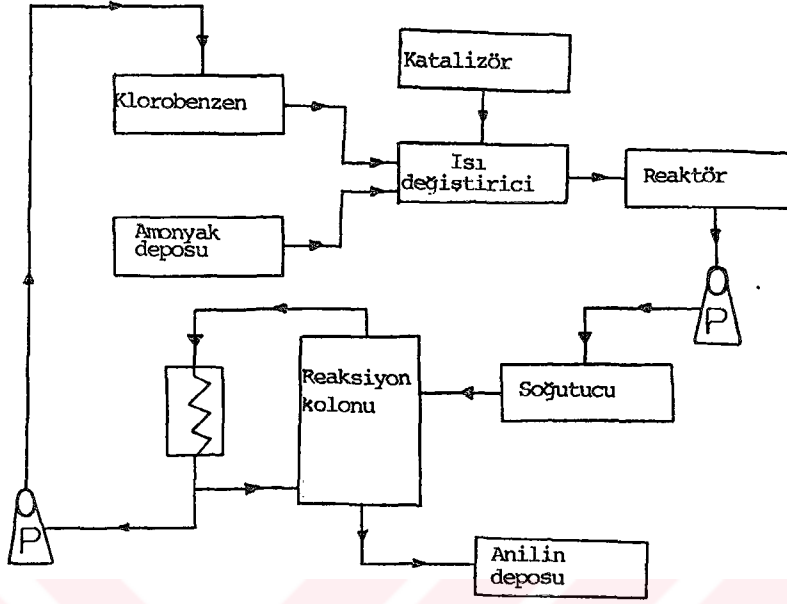
1.6.1. Anilinin Klorobenzenden Eldesi

Nitro grubu gibi halojen atomunun ayrılmasını kolaylaştıran gruplar bulunmadığı zaman aril halojenürler ancak çok kuvvetli bazların yanında nükleofilik substitusyon reaksiyonlarını verirler. Örneğin, klorobenzen amonyak içinde sodyum amid ile anilini verir.



Bu reaksiyon görünüm olarak bir nükleofilik substitusyon yani bir Lewis bazı olan klor anyonunun ayrılması ve bunun yerine bir Lewis bazı olan amin anyonunun geçmesi ise de temelde biri eliminasyon, diğeri katılma olmak üzere iki reaksiyonun toplamıdır. Eliminasyonda klorobenzenden HCl ayrılmasıyla dehidrobenzen veya benzin ismi ile bilinen nötral bir molekül meydana gelir. Katılmada ise benzine amonyak katılır.

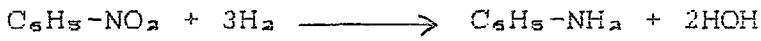
Teknikte klorobenzenden anilin eldesinin şeması şekil 1.7 de verilmektedir. Bu reaksiyon 250-300°C de ve yaklaşık 350 atmosfer basınç altında gerçekleşir.



Şekil 1.7 Teknikte Klorobenzenden Anilin Eldesinin Akım Şeması

1.6.2. Anilinin Nitrobenzenin İndirgenmesi ile Eldesi

1.6.2.1. Anilinin Nitrobenzenin Katalitik Yolla İndirgenmesi ile Eldesi



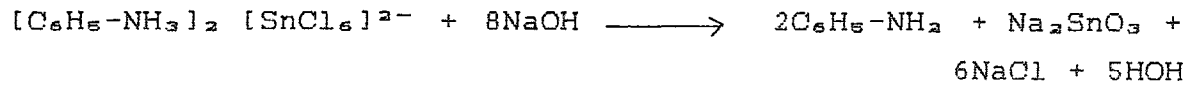
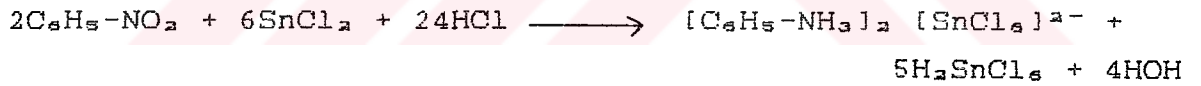
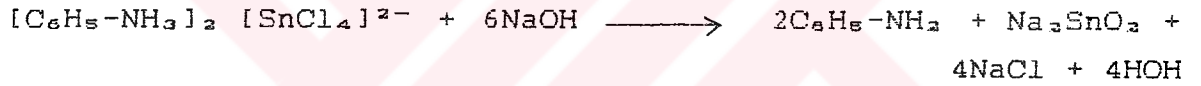
Katalitik hidrojenasyon platin katalizörü veya Raney Ni varlığında gerçekleşir. Reaksiyon oda sıcaklığında ve normal basınç altında yapılabilir. Reaksiyon sırasında aşırı ısı yayılmasından dolayı büyük miktardaki maddenin kapalı sistemde indirgenmesinde bazı önlemler alınmasını gerektirir. Reaksiyonda hidrojen kaynağı olarak hidrazinde kullanılabılır.

1.6.2.2. Anilin Nitrobenzenin Kimyasal Yolla
İndirgenmesi ile Eldesi

Kimyasal yolla yapılan indirgeme genel olarak demir, kalay gibi aktif metaller veya kuvvetli indirgen tuzlar ile yapılabilir.

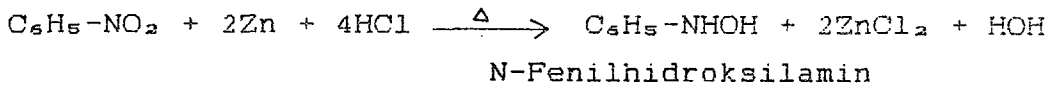
1.6.2.2.1. Kalay ile Yapılan İndirgeme

Kalay ve kalay(II)klorür ile yapılan indirgemedde anilinyum klorostannit ve klorostannat oluşur. Bunların bir alkali ile reaksiyonundan serbest anilin elde edilir.



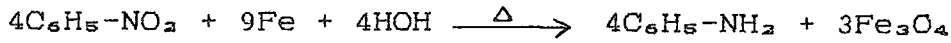
1.6.2.2.2. Asidik Ortamda Çinko ile Yapılan İndirgeme

Bu reaksiyonda başlıca ürün anilin olmakla birlikte büyük olasılıkla araürün olarak N-fenilhidroksilamin meydana geldiğinden anilin eldesi için iyi bir yöntem değildir.



1.6.2.2.3. Asidik Ortamda Demir ile Yapılan İndirgeme

Teknikte nitrobenzen hesaplanan miktarının 1/4'ü kadar HCl yanında demir rendeleri ve su ile kaynatılmak suretiyle aniline indirgenir ki, asıl indirgenmeyi yapan demir ve sudur. Reaksiyon sonunda ayrıca manyetit hidrat oluşur.

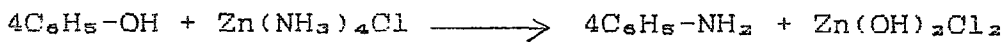


1.6.2.2.4. Sodyum Sülfür veya Sodyum Ditiyonit ile Yapılan İndirgeme



1.6.2.3. Anilinin Fenolden Eldesi

Yüksek sıcaklıkta bir aromatik amin ile fenol arasında hidroliz dengesinin bulunmasından yararlanılarak fenol aromatik amine dönüştürülebilir. Bu reaksiyon genellikle fenolün tetraaminçinkoklorür çözeltisi ile otoklavda ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.

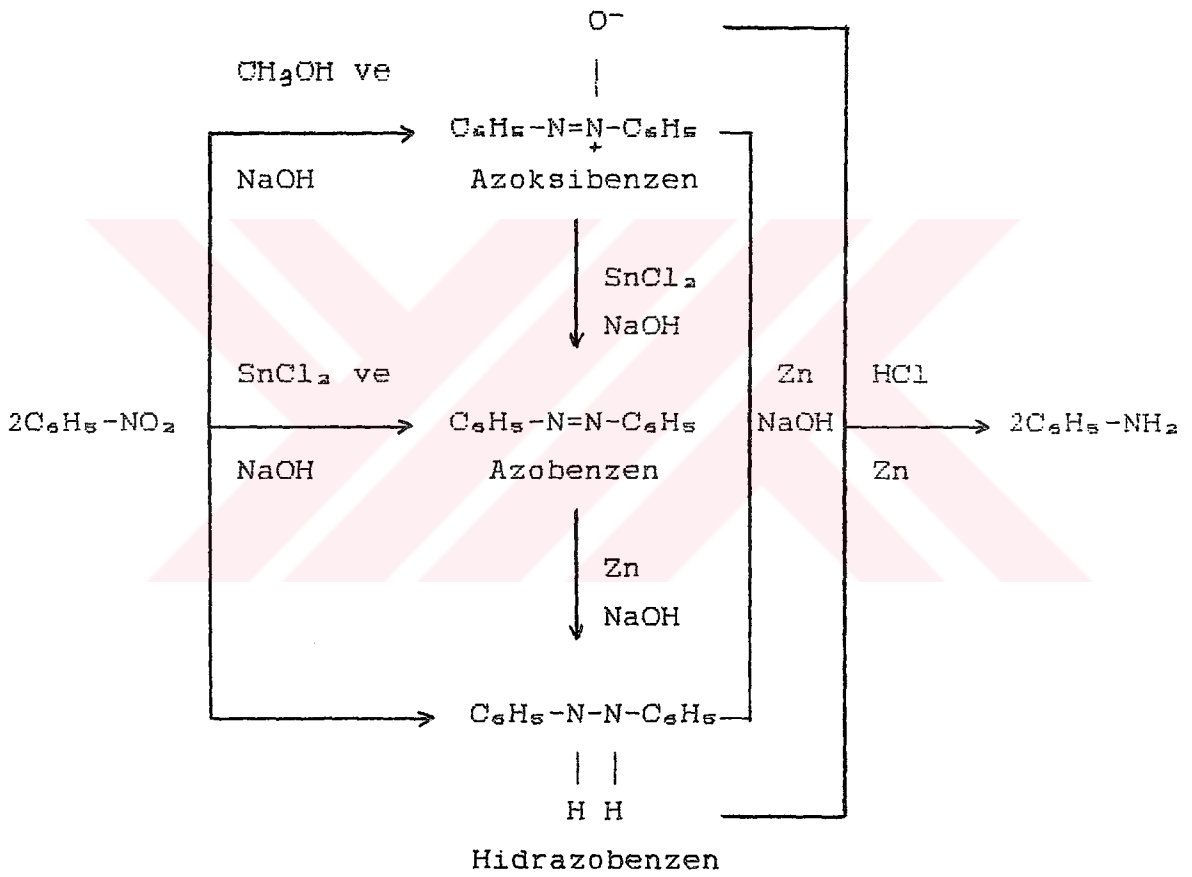


1.6.2.4. Anilinin Azoksi, Hidrazo ve Hidroksilamino Bileşiklerinden Eldesi

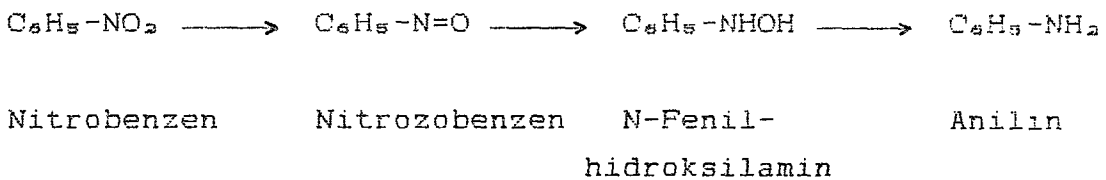
Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde son ürün bir primer amin olmakla beraber, daha ılımlı ve kontrollü indirgeme koşullarının sağlanmasıyla çok sayıda araürün iyi bir verimle elde edilebilir. Çözeltinin asitliğine, bazikliğine, kullanılan indirgen maddenin niteliğine bağlı olmak üzere çeşitli

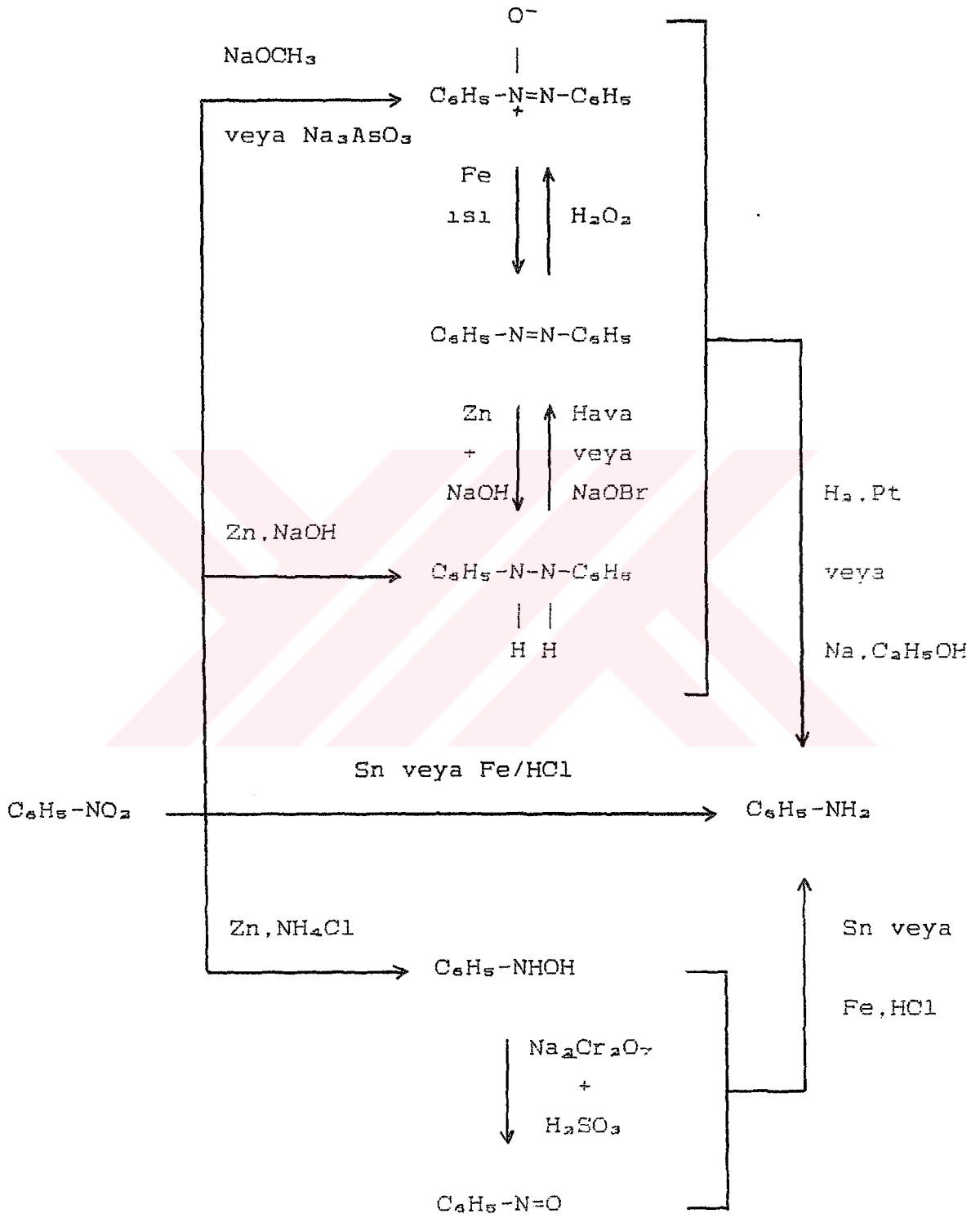
monomoleküler ve bimoleküler indirgeme ürünleri elde edilebilir. Asidik ortamda yapılan indirgemedede monomoleküler, bazik ortamda yapılan indirgemedede ise bimoleküler indirgeme ürünleri oluşurlar. Elde edilen bu monomoleküler ve bimoleküler araürünler anilininde elde edilmesinde kullanılabilir.

Bimoleküler sıra;



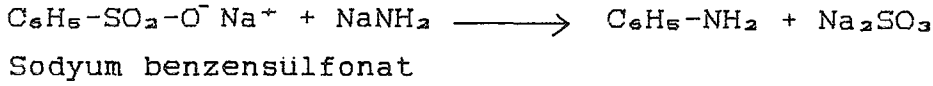
Monomoleküler sıra;





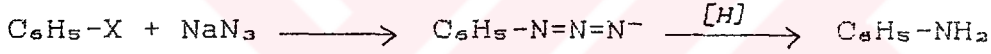
1.6.2.5. Anilinin Alkali Sülfonatlardan Eldesi

Alkali sülfonatların sodyum hidrojen-sülfür ve sodyum amid ile eritişinden anilin elde edilir.



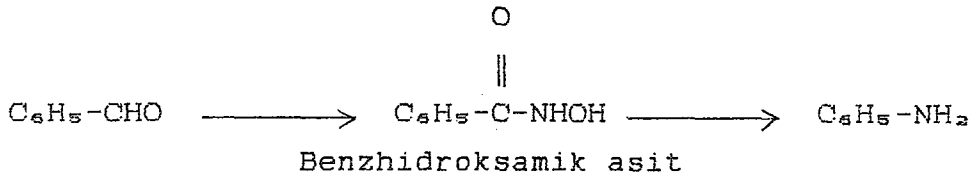
1.6.2.6. Anilinin Azotürden Eldesi

Bu reaksiyon iki aşamalı olup, ilk aşamada aril halojenürden aril azotür, ikinci aşamada aril azotürün indirgenmesiyle anilin elde edilir.



1.6.2.7. Anilinin Benzaldehitten Eldesi

Bu reaksiyon ile hidroksamik asitlerin o-açıl türevlerinin sulu bazik ortamda hidrolizi primer aminleri verir. Bu reaksiyonun özel ismi "Lassen çevrilmesi" dir.



1.7. ANİLİNİN ANALİZ METODLARI

Anilin ile türevlerinin büyük bir kısmı renk koyulaşması ile görülen bir oksidasyona elverişli olduğu için analizlenecek örneğin rengi saflığı açısından bir kriter olabilir. İlk

inceleme görsel olarak yada APHA'nın kobalt platin renk standartlarını kullanarak yapılabilir ki bundan elde edilen sonuçlar ASTM D 1209-62'de verilen şekilde karşılaştırılarak bulunabilir.

Anilinin çok higroskopik olması nedeniyle uygun bir örneği almak ve analizinden önce nemden korumak çok önemlidir.

Anilin ve türevleri yüksek derecede toksiktir, bu nedenle örneklerin elle alınmasında önlemler alınmalıdır. Mümkün olduğu sürece örneklerle tamamiyle kapalı sistemlerde yeterli havalandırma ile çalışılmalıdır.

1.7.1. Anilinin Tanınması

1.7.1.1. Türevleri

Çeşitli anilinlerin bir çok katı türevleri bilinir ve bunlar tanıma amacı ile kullanılabilir. Çok bilinen türevlerin bazıları TABLO 1.6 da verilmektedir.

TABLO 1.6 Aromatik Aminlerin Türevleri

Türevlerin erime noktası, °C				
Bileşik	benzen			
	sülfonamid	benzamid	feniltioure	pikrat
anilin	112	163	54	
N-metilanilin	79	63	87	
N,N-dimetilanilin				163
N-etilanilin	(yağ)	60	89	
N,N-dietilanilin				142

(Tablonun devamı)

Türevlerin erime noktası, °C

Bileşik	benzen			
	sülfonamid	benzamid	feniltioure	pikrat
difenilamin	124	180	152	
o-toluidin	124	146	136	
m-toluidin	95	125		
p-toluidin	120	158	141	
2,3-dimetilanilin		189		
2,4-dimetilanilin	130	192	152	
2,5-dimetilanilin	138	140	148	
2,6-dimetilanilin		168	204	
3,4-dimetilanilin	118			
3,5-dimetilanilin		136	153	
o-anisidin	89	60	136	
p-anisidin	95	154	157	
o-fenetidin	102	104	137	
m-fenetidin		103	138	
p-fenetidin	143	173	136	
o-kloroanilin	129	99	156	
p-kloroanilin	122	192	152	
2,4-dikloroanilin	128	117		
2,5-dikloroanilin		120		
o-nitroanilin	104	110		
m-nitroanilin	136	155		
p-nitroanilin	139	199		

1.7.1.2. Diazolanması

Diazolama ve R-tuzu ile bağlanması anilin ve bazı türevlerinin tanınması için hızlı bir metottur. Oluşan azo

boyalarının identifikasyonu için kullanılan absorpsiyon maksimumları TABLO 1.7 de verilmektedir.

TABLO 1.7 Anilin ve Anilin Türevlerinden Oluşan Azo Boyalarının Absorpsiyon Maksimumu

Bileşik	Absorpsiyon maksimumu dalga boyu, mμ
anilin	526,496
o-toluidin	534,501
m-toluidin	534.5,501
p-toluidin	540,505
2,4-ksilidin	547,510
p-anisidin	549,315
o-fenetidin	543
p-fenetidin	550,520
o-kloroanilin	542,509
m-kloroanilin	535.5,503
p-kloroanilin	543,510
2,5-dikloroanilin	556,522.5,492
o-nitroanilin	552,519
m-nitroanilin	527,497
p-nitroanilin	543.5,510.5
ortanilik asit	540.5,507.5
metanilik asit	528,497
sülfanilik asit	534,502

1.7.1.3. Renk Reaksiyonları

Bazı anilin türevlerinin tanınması belirli reaktiflerle reaksiyona girerek çeşitli renklerin oluşmasıyla belirlenir. Bu metodların dört tanesi aşağıda verilmiştir.

Yöntemler

Metod 1 : İki damla örneğe 2ml %10'luk sülfürik asit ve 50mg N-bromosüksinimid katılır. Çalkalanarak karıştırıldıktan sonra 2ml kloroform ilave edilir. iyice çalkalanıp bırakıldığında katmanlara ayrılır. Her iki katmanda renkler belirlenir.

Metod 2 : Kuru bir tüp içersine 2 damla örnek ve 10mg ninhidrin katılır. Sonra tüpün kenarından 2ml derişik sülfürik asit akıtılır. Yeterince çalkalanır ve renk belirlenir.

Metod 3 : 100ml 3:1 oranında aseton-su karışımında örneğin 0.05g ı çözülür. Bu çözeltinin 10ml sine 100ml %5lik nitrik asit içersinde 10g amonyum seryum nitratın çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin 2 damlası katılır. Karıştırılır ve başlangıç rengi belirlenir. 30-60 saniye bir su banyosu üzerinde karışım ısıtılır ve son renk belirlenir.

Metod 4 : Çok az miktardaki dimetilaminde 19.7g(0.1mol) 4-aminoazobenzen çözülür ve 4.9ml(0.6mol) derişik hidroklorik asit katılır. Az miktar su içersinde sodyum nitritin 7.6g ı (0.11mol) karıştırılarak çözülür ve sıcaklık 0-5°C yi geçmeyecek şekilde damla damla ilave edilir 10 dakika karıştırılır, 1g üre katılır ve soğutularak süzülür. Süzüntüye az miktar su içersinde çözünmüş 12.1g(0.11mol) sodyum floroborat ilave edilir. Süzme sonunda diazonyum floroborat ayrılır ve ilk önce su, sonra metanol ve en sonda dietil eter ile iyice yıkanır. Dimetilamin veya dimetilsülfoksid içersinde azobenzen-4-diazyonyum floroboratın %0.5 lik çözeltisi hazırlanır. 10-100µg örnek içeren dimetilformamid veya dimetilsülfoksid çözeltisine %0.5 lik azobenzen-4-diazyonyum floroborat'ın 0.1ml si katılır. 5 dakika sonra 0.2ml tetraetilamonyum hidroksitin %10 luk sulu çözeltisi ilave

edilir. Dimetilformamid veya dimetilsülfoksidin aşırısı ile 10ml ye seyreltilir ve 400-800mµ da absorbsiyon spektrumu belirlenir.

Spesifik anilin türevleri ile oluşan absorbsiyon, dalga boyları, yada renkler TABLO 1.8 de verilmektedir.

TABLO 1.8 Spesifik Anilin Türevleri ile Oluşan Absorbsiyon, Dalga Boyları, Renkler(SNELL-HILTON,1967)

Bileşik	Metod	Renk, Dalga boyu, vs.
anilin	1	kf: turuncu-sarı ; sf: renksiz
	2	parlak kırmızı
	3	br: mor ; sr: gri-mavi
	4	mor,600mµ
N-metilanilin	1	kf: açık kahverengi ; sf: yeşil
	2	kiraz kırmızısı
	3	br: yeşil ; sr: mavi
N,N-dimetilanilin	1	kf: saman sarısı ; sf: renksiz
	2	kiraz kırmızısı
	3	br: altın sarısı ; sr: sarı-yeşil
N,N-dietilanilin	1	kf: saman sarısı ; sf: renksiz
	2	kiraz kırmızısı
difenilamin	1	kf: renksiz ; sf: eflatun
	2	eflatun
	3	br: çok koyu mor ; sr: açık leylak
o-toluidin	1	kf: kiraz kırmızısı ; sf: eflatun
	2	kiraz kırmızısı
	3	br: eflatun ; sr: mavi-gri
m-toluidin	1	kf: turuncu-kırmızı ; sf: renksiz
	2	gül kırmızısı-eflatun
	3	br: kırmızı-mor ; sr: kırmızı-mor

(Tablonun devamı)

Bileşik	Metod	Renk, Dalga boyu, vs.
p-toluidin	1	kf: kırmızı ; sf: soluk sarı
	2	koyu kırmızı
	3	br: açık kırmızı ; sr: kırmızı
	4	eflatun,620m μ
2,3-ksilidin	3	br: menekşe ; sr: menekşe
2,4-ksilidin	3	br: açık pembe ; sr: açık pembe
2,5-ksilidin	3	br: kırmızı ; sr: magenta
2,6-ksilidin	3	br: yeşil ; sr: açık pembe
3,4-ksilidin	3	br: açık mor ; sr: açık pembe
p-anisidin	4	menekşe,610m μ
o-kloroanilin	3	br: menekşe ; sr: kırmızı
m-kloroanilin	3	br: kırmızı ; sr: soluk kırmızı
p-kloroanilin	3	br: açık kırmızı ; sr: açık kırmızı
ortanilik asit	3	br: menekşe ; sr: soluk turuncu
matanilik asit	3	br: mor ; sr: soluk gri
sülfanilik asit	3	br: açık kırmızı ; sr: açık leylak
p-nitroanilin	4	kırmızı-menekşe,605m μ

kf: kloroform fazı sf: sulu faz

br: başlangıç rengi sr: son renk

Sülfanilik ve metanilik asitlerin tanınması Feigl tarafından önerilen bir metod ile yapılabilir. Sülfonat grubu Raney alaşımı ve kostik ile muamele edilerek ayrılır ve serbest kalan anilin p-dimetilaminobenzaldehit ile reaksiyona sokulur.

Nitroanilinler için birkaç spot deney geliştirilmiştir. m-Nitroanilin o- ve p- izomerlerinin bulunduğu hallerde alkali çözeltilerde asetillenerek, nitratlanarak ve indirgenerek mavi-menekşe bir bileşiğin oluşmasıyla tanımlanabilir. p-Nit-

roanilin askorbik asit ile p-fenilendiamine indirgenir. Buda p-dimetilaminobenzaldehyt ile kırmızı bir Schiff bazı oluşturur. o- ve m- izomerleri sarı Schiff bazları oluştururlar. p-Nitroanilin'in diazonyum tuzları 1-naftol ile bağlanabilir; bu azo boyası magnezyum oksit ile koyu mavi laktır. Diğer izomerler bu reaksiyonu vermez.

N-Alkillenmiş anilinler ve difenilamin, fenollerin yada dialkillenmiş anilinlerin Duff formillenmesine bağlı bir spot test ile tanınabilir. Oksalik asit ve heksametilentetraminden eşit miktarlar içeren bir karışımın birkaç santigramı bir mikro deney tüpüne yerleştirilir. Daha sonra örneğin etanol yada dietil eter içindeki çözeltisinden bir damla alınır. Deney tüpünün içeriği karıştırılır ve çözücüyü uçurmak için ısıtılır. Deney tüpü 150°C deki bir yağ banyosuna yerleştirilir ve sıcaklık 160°C ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1-2 dakika tutulur. Reaksiyon karışımı soğutulur ve 1-2 damla su eklenir. Bu çözelti dietil eter içinde benzidinden oluşan bir çözelti ile ıslatılmış filtre kağıdı üzerine yerleştirilir. Turuncu bir leke pozitif test sonucu verir. Eğer anilin mevcutsa nitroz asidi ile ısıtılıp fenole dönüştürülmediği sürece interferans yapar. Çözeltiye daha sonra alkali hidroksit çözeltisi ile muamele edilir. Sonra dietil eter ile ekstrakte edilir ve deneme eter çözeltisi üzerinde yapılır.

Difenilaminin ya da türevlerinin sulu oksalik asit ile 180-190°C de füzyonu sonucu oluşan kinoid yapıdaki mavi boyanın oluşumu çok hassas bir testtir; 0.5µg difenilamin saptanabilir. Benzer mavi boyarmaddeler difenilamini alkali nitrat içeren sülfürik asitle reaksiyona sokarak da elde edilebilir.

1.7.1.4. Ultraviyole Spektrumu

Anilin ve türevlerinin identifikasyonu için morötesi absorpsiyon spektrumu kullanılabilir. bu bileşiklerin çoğunun maksimum absorpsiyonu, molar absorbtivitelere, çözücüler ve referanslar TABLO 1.9 da verilmiştir.

TABLO 1.9 Anilin ve Türevlerinin İdentifikasyonu
(SNELL-HILTON, 1967)

Bileşik	Absorbsiyon maksimumu, m μ	Molar absorbtivite	Çözücü	Ref.
anilin	234	9,130	izooktan	1
	288	1,900	izooktan	1
anilinhidroklorür	254		metanol	2
N-metilanilin	243	13,200	izooktan	1
	295	2,300	izooktan	1
N,N-dimetilanilin	251	15,500	izooktan	1
N-etilanilin	246.5	11,000	etanol	3
	295	1,920	etanol	3
N,N-dietilanilin	307		asetik asit	4
difenilamin	285	20,250	etanol	1
o-toluidin	259	2.40 a	0.1N sülfürik asit	5
	266	2.29 a	0.1N sülfürik asit	5
	230	3.89 a	pH10 karbonat tamp.	5
	280	3.25 a	pH10 karbonat tamp.	5
m-toluidin	260	2.47 a	0.1N sülfürik asit	5
	268	2.30 a	0.1N sülfürik asit	5
	232	3.88 a	pH10 karbonat tamp.	5
	281	3.16 a	pH10 karbonat tamp.	5
p-toluidin	260	2.35 a	0.1N sülfürik asit	5
	268	2.24 a	0.1N sülfürik asit	5
	233	3.88 a	pH10 karbonat tamp.	5
	286	3.12 a	pH10 karbonat tamp.	5
2,3-ksilidin	350	1,630	hekzan	6
2,6-ksilidin	354	1,900	hekzan	6
3,5-ksilidin	346.5	1,640	hekzan	6
3,4-ksilidin	341.5	1,720	hekzan	6
2,4-ksilidin	344.5	363	hekzan	6
2,5-ksilidin	347.5	246	hekzan	6
metilendianilin	243	10,400	etanol	7
	288	500	etanol	7

(Tablonun devamı)

Bileşik	Absorbsiyon maksimumu, μ	Molar absorbtivite	Çözücü	Ref.
o-anisidin	234	3.9 a	%95 etanol	8
	286	3.25 a	%95 etanol	8
m-anisidin	233	3.9 a	etanol	8
	286	3.3 a	etanol	8
p-anisidin	235	3.95 a	etanol	8
	295	3.15 a	etanol	8
asetanilid	242	14,400	etanol	9
	280	500	etanol	9
formanilid	242	4.1 a	etanol	10
o-kloroanilin	237	3.8 a	etanol	11
	293	3.3 a	etanol	11
m-kloroanilin	240	3.8 a	etanol	11
	292	3.3 a	etanol	11
p-kloroanilin	242	3.9 a	etanol	11
	295	3.2 a	etanol	11
sülfanilik asit	257		su	12
o-nitroanilin	231	16,600	etanol	12
	276	4,900	etanol	3
	403	5,300	etanol	3
m-nitroanilin	235	15,900	etanol	3
	377	1,500	etanol	3
p-nitroanilin	228	6,300	etanol	3
	371	15,200	etanol	3

a : Log molar absorbtivite

(1) J.Burgers et al., Rec.Trav.Chim.77,491-530(1958)

(2) W.B.Crummett, Anal.Chem.28,410-412(1956)

(3) W.A.Schroede et al., Anal.Chem.23,1740-1747(1951)

(4) S.Bruckenstein, I.M.Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 78, 10-15(1956)

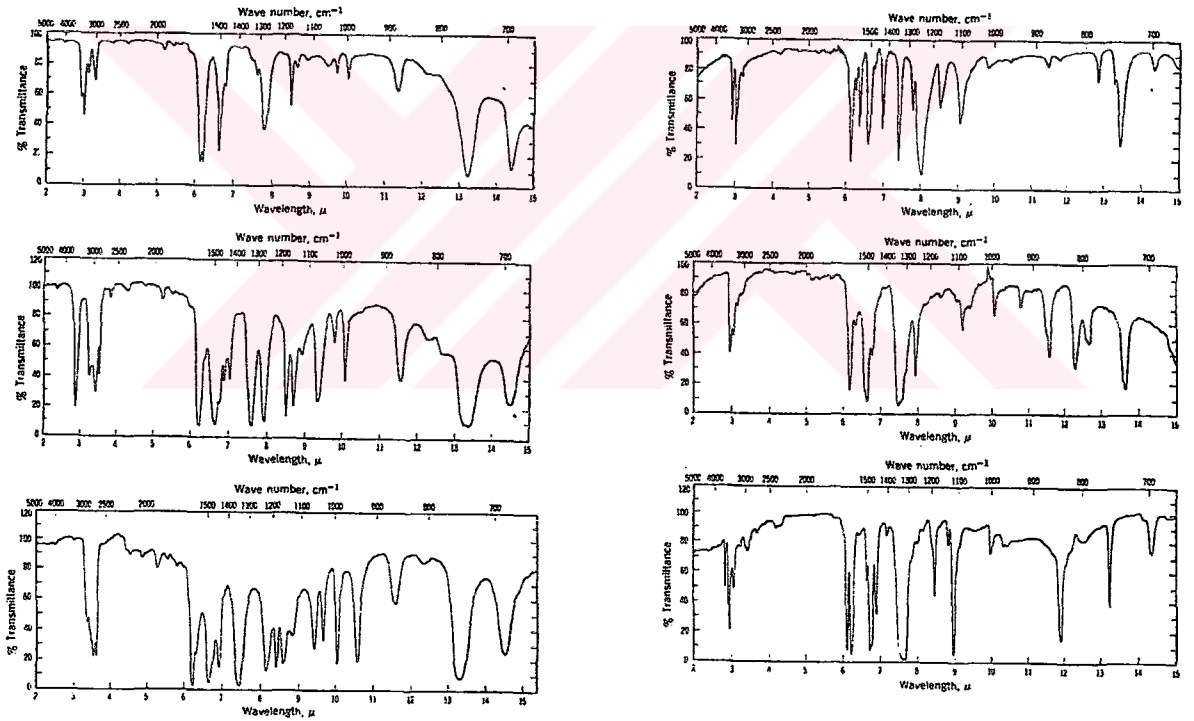
(5) G.Anlin, L.Hegbom, Acta Chem.Scand.11,1550-1556(1957)

(6) H.Conrad, Z. Physik.Chem.B20,222-226(1933)

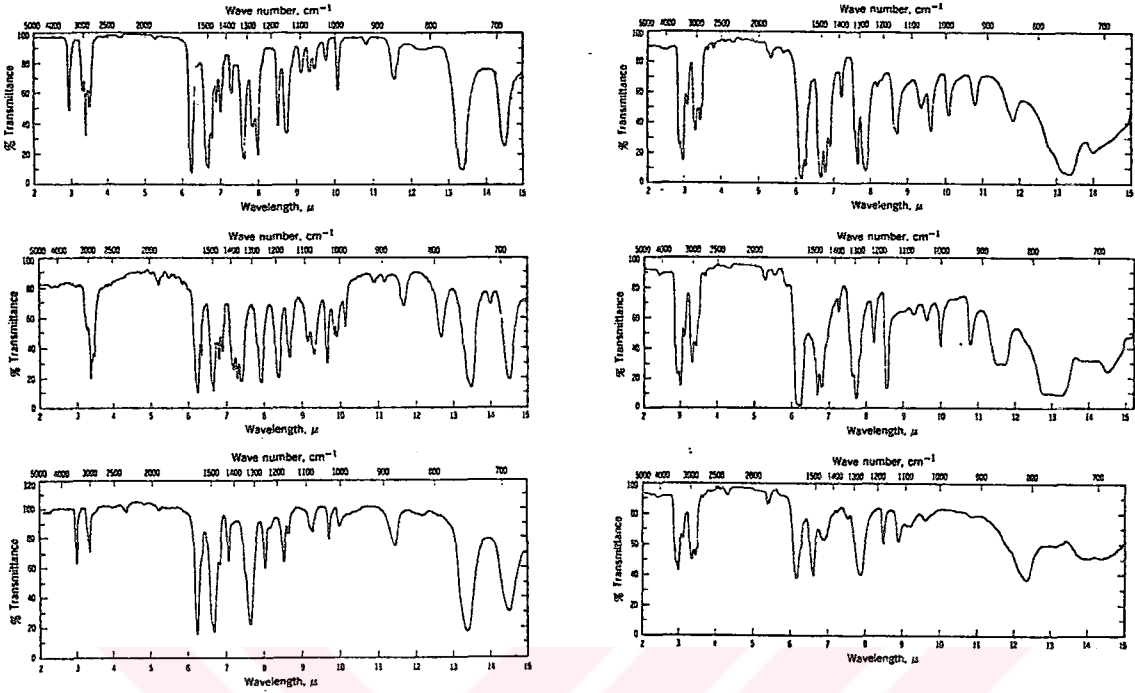
- (7) Unpublished data, Allied Chemical Corp., Ind. Chem. Division
- (8) P. Grammaticakis, Bull. Soc. Chim. France 18(5), 220-226 (1956)
- (9) H. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc. 76, 5133-5135 (1954)
- (10) M. Ramart, M. M. Grumfeld, Bull. Soc. Chim. 4(5), 478-481 (1937)
- (11) P. Grammatikis, Bull. Soc. Chim. 18(5), 534-544 (1951)
- (12) J. M. Poppenhagen, M. G. Mellon, Anal. Chem. 25, 341-343 (1953)

1.7.1.5. Infrared Spektrumu

Infrared spektrum bir bileşiğin tanınması için çok iyi bir yoldur. Anilin ve bazı türevlerinin spektrumu şekil 1.8 ve 1.9 da verilmiştir.



Sekil 1.8 Infrared Spektrumu (anilin, N-metilanilin, N,N-dimetilanilin, o-nitroanilin, m-nitro anilin, p-nitroanilin)



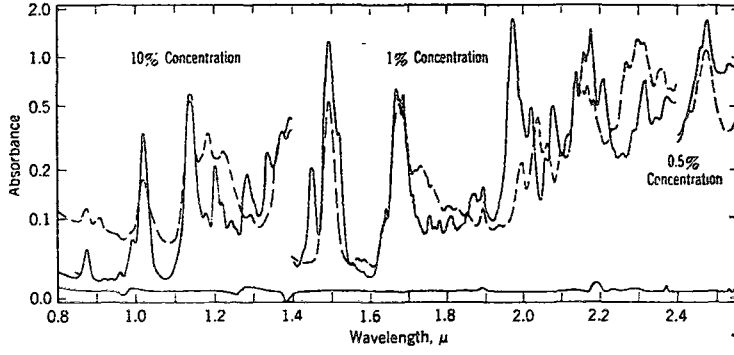
Şekil 1.9 Infrared Spektrumu (N-etilanilin, N,N-dietilanilin, difenilamin, o-toluidin, m-toluidin, p-toluidin)

1.7.1.6. Yakın Infrared Spektrum

Aromatik aminler 1.0 ile 2.0 μ arasında karakteristik absorpsiyon bantları verirler. Bu bantlar N-H gerilim ve bending modları ile ilgilidir. Yakın IR spektrofotometri çesitli anilinlerin tanınması için etkin bir araç olabilir. Anilin ve N-etilanilinin yakın IR bölgesindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 1.10 da verilmiştir. Bu bileşiklerin ve diğer bazı türevlerinin absorpsiyon bantları TABLO 1.10 da verilmektedir.

1.7.1.7. X-Ray Difraksiyonu

Anilin, N-metilanilin, N-etilanilin, N,N-dimetilanilin ve p-toluidinin kloroplatinat tuzları X ışını toz difraksiyonu ile tanınmıştır. Benzer veriler anilin, difenilamin ve o-, m- ve p-toluidinin HCl tuzları ile ilgili yayınlanmıştır.



Sekil 1.10 Anilin ve N-Etilanilin'in Yakın IR Spektrumu
(—— anilin, ---- N-etilanilin)

TABLO 1.10 Anilin ve Türevlerinin Absorbsiyon Bantları
(SNELL-HILTON, 1967)

Bileşik	Bantlar, mμ
anilin	1971.5, 1493.0, 1448.5, 1021.0
p-toluidin	1975.5, 1496.5, 1452.5, 1023.0
m-toluidin	1971.0, 1494.0, 1450.0, 1021.0
o-toluidin	1972.0, 1493.5, 1449.0, 1021.0
p-anisidin	1978.5, 1500.5, 1457.5, 1025.0
o-anisidin	1977.5, 1492.5, 1446.0, 1018.5
p-fenetidin	1979.0, 1500.5, 1458.0, 1025.0
m-fenetidin	1969.0, 1492.0, 1448.0, 1019.0
o-fenetidin	1979.5, 1493.5, 1447.0, 1020.0
3,5-ksilidin	1970.5, 1495.0, 1450.0, 1022.0
p-kloroanilin	1970.5, 1491.5, 1448.0, 1019.0
o-kloroanilin	1971.5, 1491.5, 1443.0, 1017.5
m-kloroanilin	1968.0, 1489.5, 1445.0, 1018.5
m-nitroanilin	1963.0, 1487.0, 1441.0, 1015.0
p-nitroanilin	1959.0, 1483.5, 1436.0
o-nitroanilin	1967.0, 1472.0, 1432.0, 1003.0

1.8. ANİLİNİN AYIRIMI

Anilinin karışımlardan ayrılması çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Anilin suda çok az çözünür olduğu için su buharı destilasyonu uygun bir metoddur. Anilinin, N-metilanilinin ve N,N-dimetilanilinin hidroklorür tuzlarının karışımlarının ayırımı kostik ile kısmi nötralizasyondan sonra su buharı destilasyonu ile yapılabilir. Anilin ve çeşitli türevlerinin ayrılması için dinitril türevinde bir bileşik ve bir doymuş hidrokarbon çözücü kullanan karşı akımlı bir ekstraksiyon kullanılır. İki solventin bulunması halinde yüksek C/H oranına sahip aminler dinitril içinde, düşük C/H oranına sahip olanlar hidrokarbon çözücü içinde konsantre olur. Teorik oranın %98 ine gelebilen ayırımlar bu teknik için geçerlidir (U.S.Pat.2,660,581(1953),A.G.Hill,E.C.Medcalf,W.E. Sisco).

Ayırım için elutografi adı verilen özel bir kağıt kromatografi metodu da kullanılabilir. Ayrılacak ve tanınacak olan maddeler, örneğin anilin ve p-toluidin kağıt üzerinde elusyondan önce ya da elusyon sırasında uygun bir bileşik ile reaksiyona sokulur. Sonuç olarak alışılmış kağıt kromatografisine oranla benzer bileşikler çok daha çabuk olarak ayrılır.

Çeşitli nitroanilinlerin kromatografi ile ayrılması için birçok çalışma yapılmıştır. Üç mononitro izomeri petrol eteri kullanılarak kalsiyum hidroksit üzerinde ayrılmıştır. p-Nitroanilin üst tabakada, m- orta tabakada, o- alt tabakada kaldığı gözlenmiştir. Mono, di ve trinitroanilinlerin karışımları, eluent olarak benzen kullanılarak ıslak alümina üzerinde ayrılmıştır. Adsorbsiyon çeşitli izomerlerin polaritesi ile ilgilidir.

iyon değişim teknikleri idrardan sülfanilik asit ayırmak için kullanılmaktadır. (S.L.Tomsett,Anal.Chim.Acta 24,438-443, 1961)

1.8.1. Gaz Kromatografisi

Anilin ve türevlerinin çoğu uçuculuğu dolayısıyla özellikle gaz-likid kromatografisi karışımlarda anilinlerin saptanması için çok uygun bir methodur. Metod oldukça hızlı ve basittir. Ayrıca karışımdaki diğer uçucu komponentlerin saptanmasına da olanak verir. Gaz-sıvı kromatografisi için çok çeşitli dolgu maddeleri mevcuttur, dolayısıyla anilinin çok farklı maddelerle yaptığı karışımlardan ayrılması ve saptanması mümkündür. Ayrıca iç standart metodu kullanarak anilinin uçucu olmayan karışımlarda saptanması da mümkündür.

Gaz-sıvı kromatografisi, 15 anilinden oluşan bir serinin ayrılması için kullanılmıştır (J.S.Fitzgerald, Australian J. Appl. Sci. 12, 51-68, 1961). Silikon E-501, digliserol, heksakis-(siyanoetil)melamin gibi apolar ve polar durucu fazlar kullanarak değişik alıkonma zamanları bulunmuştur.

Anilin, N-metilanilin ve N,N-dimetilanilin karışımlarında yada etil türevlerinin karışımlarında ayrılabilir ve saptanabilir. Bu işlem gaz-sıvı kromatografisi kullanarak yapılır. Kolon paslanmaz çelik 12ft x 1/4 inch, dolgu maddesi 70-80 mesh ağırlıkca %5 alkollü KOH ile şartlanmış ve daha sonra ağırlıkca %10 parafin ile kaplanmış Anakrom AB dir. Kolon ısısı yaklaşık 160°C, helyum akışı 25-35ml/dak dir.

o-Kloroanilin içindeki anilinde gaz-sıvı kromatografisi ile saptanabilir. Kolon 20ft x 1/4 inch bakır kolon, ilk 10ft 30-60 mesh silikon lastik ile doldurulmuş Columpak ve son 10ft 30-60 mesh Columpak üzerine %15 Carbowax 20,000 ile doldurulmuştur. Helyum akışı 75ml/dak ve sıcaklık yaklaşık 200°C dir.

N-Alkilanilinler 12ft x 1/4 inchlik kolonda ayrılmış, kolon %5 alkollü KOH ile şartlanmış 70-80 mesh Anakrom AB üzerinde %10 parafin ile doldurulmuştur. Helyum akışı 25-35 ml/dak, kolon sıcaklığı 160°C dir.

Bu teknik anilin, N-metilanilin, N,N-dimetilanilin yada N-etil türevlerinin iyi ayırımını sağlar. Anilin N-metilanilin ve N,N-dimetilanilinden ayrılmasında Dowfax 9N9 ve Chromosorb P üzerinde %2.5 NaOH da kullanılabilir.

Altı ksilidin izomerleri, anilin, o-, m- ve p-toluidin ayırımı için 2.25m x 6mmID paslanmaz çelik kolon, dolgu maddesi asit-baz ile yıkanmış 60-80 mesh Celite 545 üzerinde %0.4 digliserol + %10 dodesilbenzensülfonat ile doldurulmuştur. Kolon sıcaklığı 130°C ve helyum akışı 120ml/dak dır (W.Funasaka, T.Kojima, H.Igaki, Anal.Chem. 36, 2214-2215, 1964).

4,4'-Metilendianilin de gaz-sıvı kromatografisi ile ayrılabilir (Unpublished analytical methods, Allied Chemical Corp., Industrial Chemicals Division). Kullanılan kolon 60-80 mesh Anakrom AB üzerinde %10 silikon SE-52 ile doldurulmuş 6ft x 1/4 inch paslanmaz çelik, kolondaki başlangıç sıcaklığı dakikada 15°C artacak şekilde 125°C'den 250°C'ye kadar, helyum akışı 80ml/dak olmalıdır. Bu sistem ayrıca 2,4'- ve 2,2'- izomerlerinin ayrılmasını da sağlar.

Gaz-sıvı kromatografisi mono ve dikloroanilin izomerlerinin ayrılması için de imkan tanır (K.J.Bombaugh, Paper presented at Conference of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, pa., March 1964). İçinde %15 dodesilbenzensodyumsülfonat 1.3m ve %20 silikon yağı 550 0.7m bulunan 2m x 1/4 inch ısı programlanabilir kolonlar kullanılır. Bu şartlarda 2,3- ve 2,4- dikloroanilinler dışında bütün izomerlerin tam resolüsyonu sağlanmaktadır. 2,3- ve 2,4- izomerleri silikon yağı ve Carbowax 20,000 kullanarak yapılabilir.

Henkel çeşitli alkillenmiş ve klorlanmış anilinleri GC ile ayırmıştır (H.G.Henkel, J.Gas Chromatog. 3, 320-321, 1965). Alkillenmiş anilinler 2.95 x 1.4 inch OD, 70-80 mesh Chromosorb G üzerinde %1.5 Ucon 50 HB 2000 dolgu maddesi ile doldu-

rulan 4.5mm ID bakır kolon ile, izotermal olarak 120°C de ve helyum akışı 100ml/dak da ayrılabilir. Mono ve dikloroanilinler 1.70m x 1/4 inch OD de 180°C de izotermal olarak ayrılır. Bu işlemde helyum akış hızı 110ml/dak dır. 70-80 mesh Chromosorb G üzerinde %1.25 Ucon 50 HB 2000 ile doldurulmuş 4.5mm ID bakır kolon kullanılır.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.MATERYAL

<u>Madde Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Katalog No</u>
Anilin	Merck	1260
Asetik asit	Teknik	--
Demir tozu	Riedel	12310
Dietyl eter	Merck	926
Etil alkol	Teknik	--
Hidrojen peroksit	Merck	822287
Hidroklorik asit	Merck	314
Kalsiyum klorür	Merck	2387
Krom(VI)oksid	Riedel	150566
Mangan(IV)oksid	Merck	5957
Nitrat asidi	Merck	443
Potasyum dikromat	Merck	4864
Seryum(IV)sülfat tetrahidrat	Merck	2267
Sodyum sülfat	Riedel	13464
Sülfat asidi	Merck	713

2.2. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

UV-VIS Spektrofotometre	: Philips PU 8700
IR Spektrofotometre	: Philips PU 9700
IR Spektrofotometre	: Shimadzu IR-435
GC-MS	: Varian Saturn II
GC	: Hewlett Packard 5890 GC
Erime noktası cihazı	: Electrothermal IA 9100
UV Lamba	: Desaga Min UVIS,50 Hz UVP
Rotary Evaporator	: Buchi R110
Integrator	: Hewlett Packard 3392 A
Kolon	: Ultra-1 HP1 (Cross-Linked Methyl Silicone) 30m x 0.53µm x 2.65µm
Küvet	: 10x10x45mm kuartz(Hellma 100-OS)

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. KOİ DENEMESİ

ÇÖZELTİLER

Anilin : 1000ppm

Potasyum dikromat : 0.25 N

Seryum sülfat : 0.25 N

DENEMENİN YAPILISI

Anilin stok çözeltisinden alınan 20ml'lik örnek 500ml lik üç boyunlu şifli balona kondu. Üzerine 2ml sülfürik asit ilave edildi. 10ml 0.25 N potasyum dikromat çözeltisi eklene- rek karıştırıldı. Geri soğutucu altında yapılan bu işlemde 13ml sülfürik asit daha soğutucunun üzerinden yavaş yavaş balona ilave edildi. Isıtma işlemine başlandı. 8 adet örnek aşağıdaki şekilde alındı.

Örnek 1: 1000ppm anilin

Örnek 2: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 2ml H_2SO_4
(20°C, başlangıçta)

Örnek 3: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(100°C, 150 dakika)

Örnek 4: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(150°C, 300 dakika)

Örnek 5: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(175°C, 450 dakika)

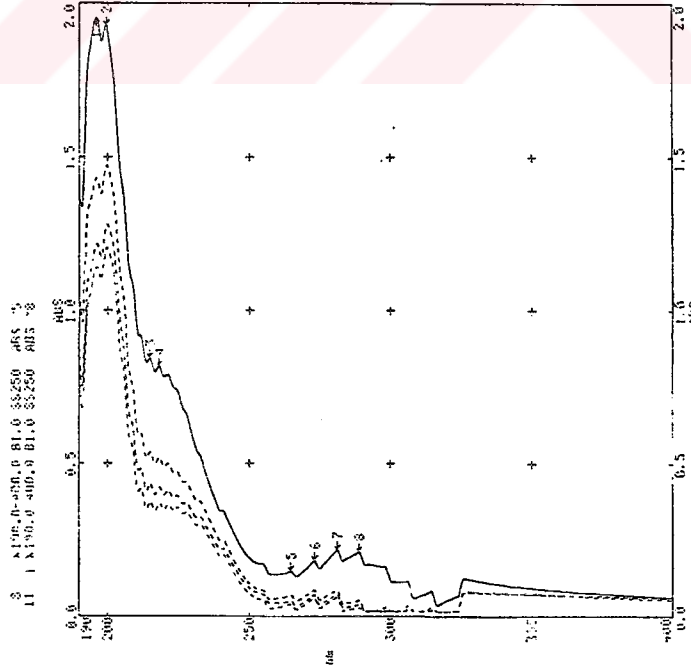
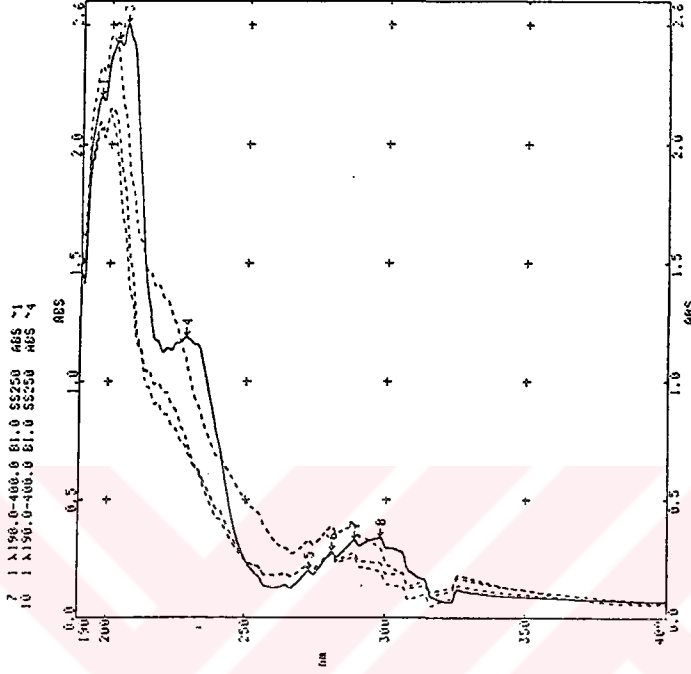
Örnek 6: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(200°C, 600 dakika)

Örnek 7: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(250°C, 750 dakika)

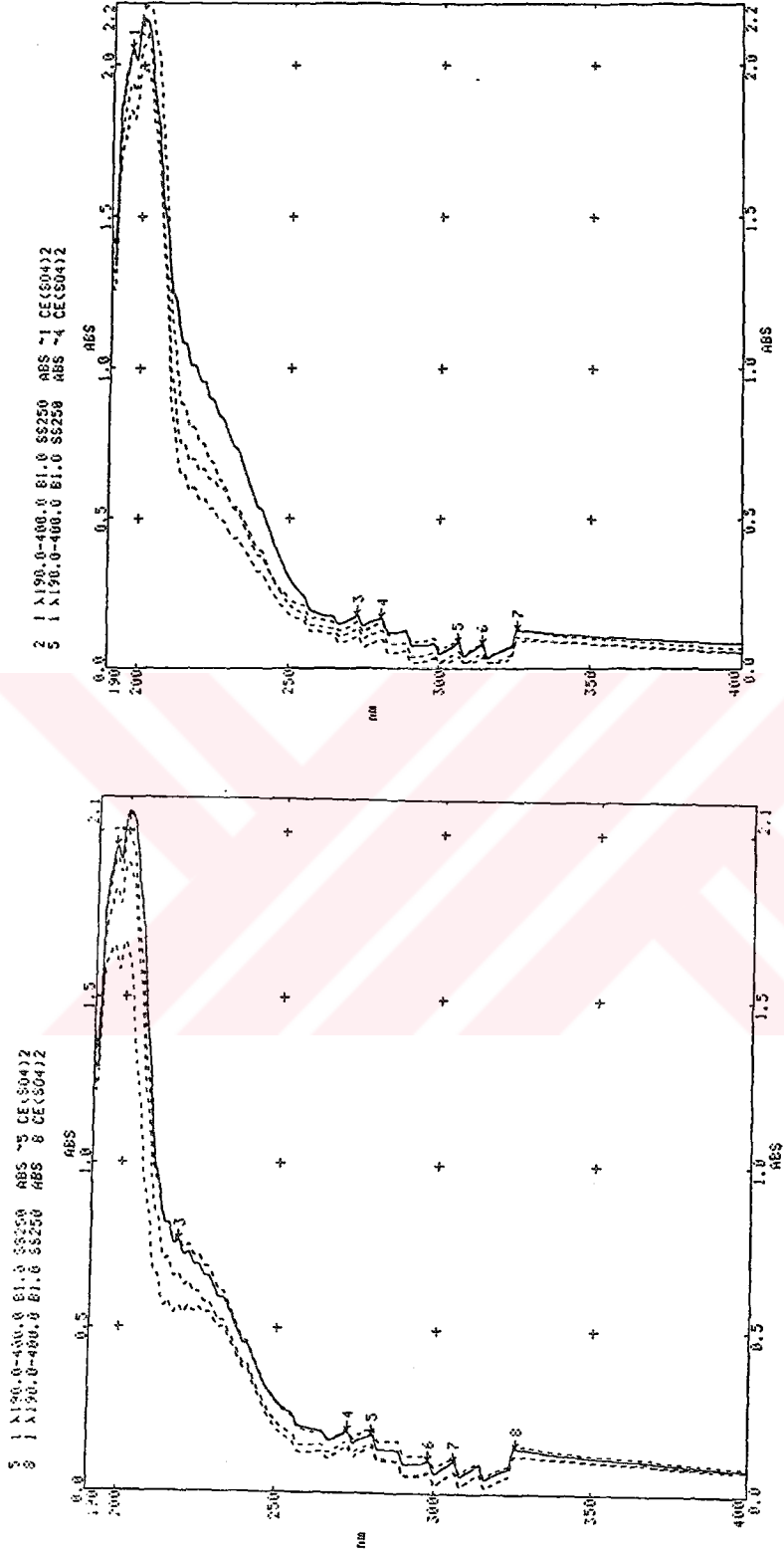
Örnek 8: 20ml anilin + 10ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ + 15ml H_2SO_4
(300°C, 900 dakika)

Her numune 2ml olarak alındı. Üzerine 10ml su eklenerek eterle çekildi, eter uçuruldu ve 10ml destile su ilave edile- rek spektrofotometrik ölçüm yapıldı. Spektrumlar arasındaki fark incelendi.

Aynı işlem potasyum dikromat yerine seryum(IV)sülfat kullanılarak tekrarlandı. Bu denemelerden elde edilen UV spektrumları şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.1 ve 3.2 Anilinin asitli ortamda $K_2Cr_2O_7$ ile verdiği reaksiyonundan alınan 1-4 ve 5-8 nolu örneklerin UV spektrumu



Şekil 3.3 ve 3.4 Anilinin asitli ortamda $Ce(IV)SO_4$ ile verdiği reaksiyonundan alınan 1-4 ve 5-8 nolu örneklerin UV spektrumu

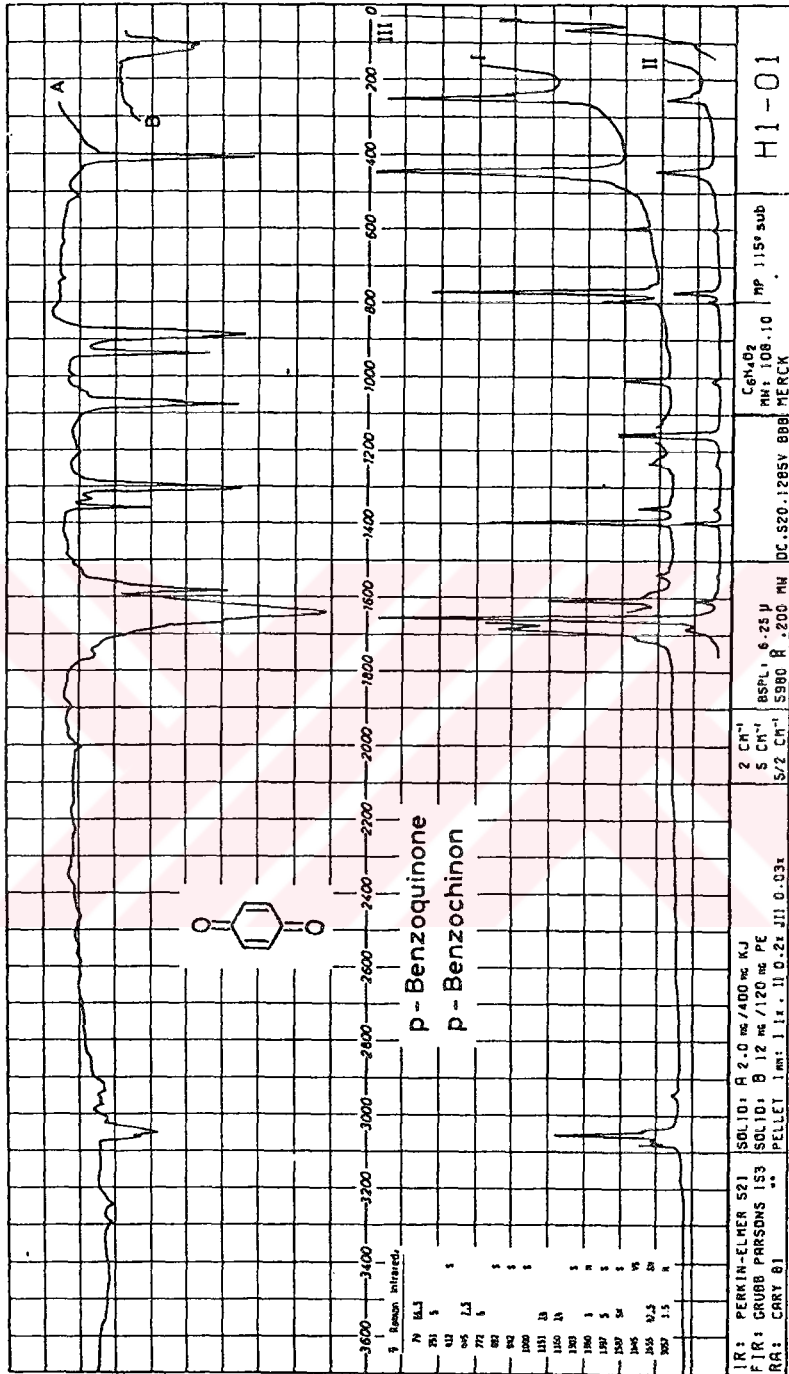
3.2. BENZOKİNON DENEMESİ (I)

Kalın kenarlı bir balonda anilin (4.4ml,50mmol), 20ml der.sülfürik asit katılmış 100ml suda çözüldü ve bir damlatma hunisinden potasyum dikromat (6.73g, 25mmol) ın 85ml sudaki çözeltisi damla damla ve sıcaklık literatürde yazılı olandan farklı olarak 5°C yi geçmeyecek şekilde katıldı. Reaksiyon karışımı bir gece serin bir yerde kendi haline bırakıldı. Aynı şekilde tekrar potasyum dikromat (9.42g,35mmol) ın 145ml sudaki çözeltisi katıldı. 18 saat sonra koyu renkli çözelti tromptan süzülüp az miktarda suyla yıkandı. Süzüntü 2x100ml eterle ekstrakte edilerek eterli çözelti damıtıldı. Damıtılan eter ile süzüntü tekrar çekildi ve eter uçuruldu.

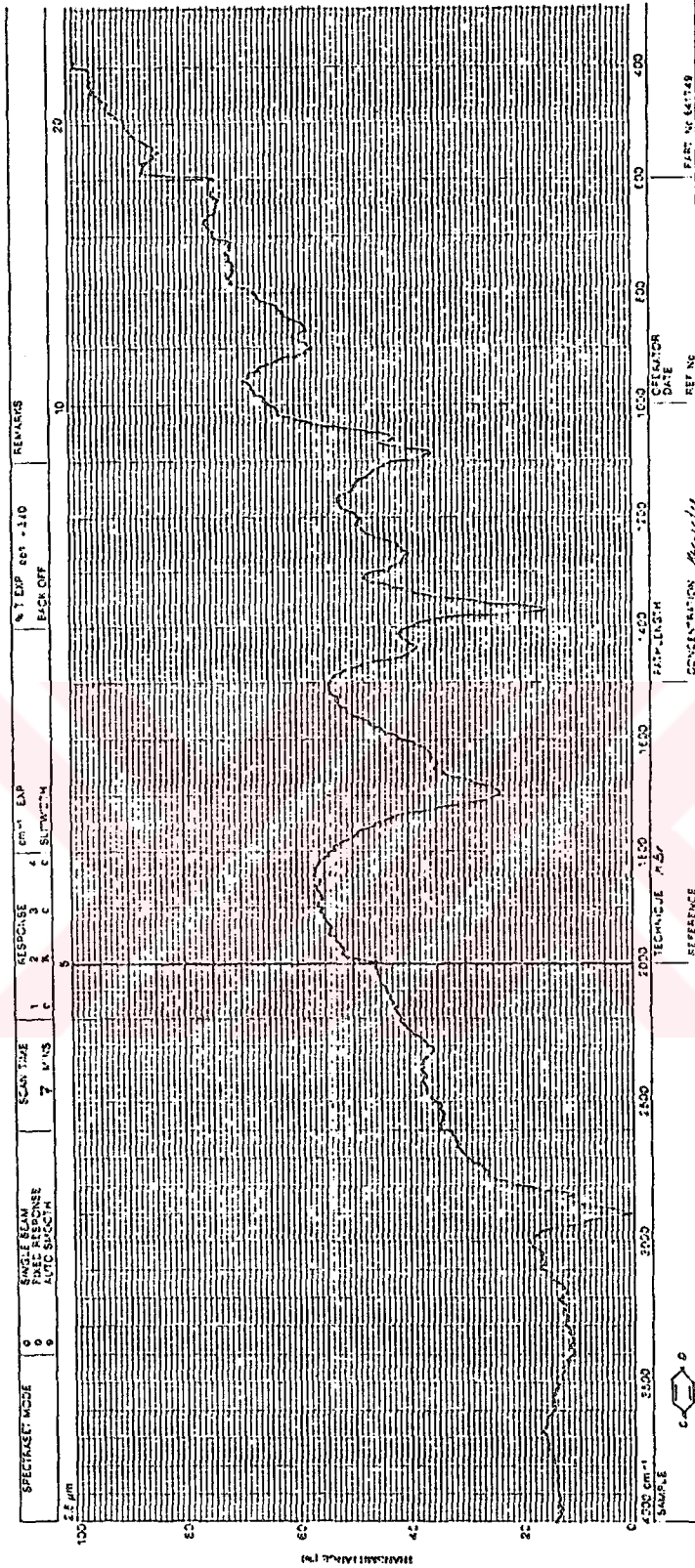
Bu yolla elde edilen ham kinona ince tabaka kromatografisi uygulandı. Anilin ile elde edilen bu ürünün Rf değerleri arasındaki farklılık gözlemlendi.

Ham kinona daha sonra su buharı destilasyonu uygulandı. Elde edilen sulu çözeltiden kinon eterle çekilerek içerisine kurutucu olarak sodyum sülfat katıldı ve bir gün bekletildi. Ürün kurutucudan süzülerek ayrıldıktan sonra eterli çözeltiden eteri uçuruldu. Elde edilen maddenin IR spektrumu çekilerek orjinal kinon spektrumu ile karşılaştırıldı. IR spektumları şekil 3.5 ve 3.6 da verilmiştir.

Altın sarısı toz halinde kötü kokulu kristaller,(%70)
e.n.:116°C



Sekil 3.5 P-Benzokinonun Orjinal IR Spektrumu



Sekil 3.6 Elde Edilen Ürünün IR Spektrumu
(Benzokinon Denemesi I)

3.3. BENZOKİNON DENEMESİ (II)

1000ml lik iki boyunlu şlifli balon içerisine 4.4ml anilin ve 100ml su konarak bir tuz-buz banyosu içerisinde magnetik karıştırıcıyla yavaş yavaş karıştırıldı. Bu sırada boyunlardan birine termometre diğerine damlatma hunisi takıldı. 1000ml lik bir balon içerisine 400ml sülfürik asit konarak ısıtıldı ve 16g potasyum dikromat katıldı. Hazırlanan bu çözelti damlatma hunisinden 0-2°C sıcaklığa bağlı kalacak şekilde karıştırılmakta olan karışıma 13 saatte ilave edildi. Koyu lacivert renkli(petrol mavisi) bir çözelti oluştu. Bu çözeltiye eter ile muamele edildiğinde ısınma ile birlikte ayırma hunisinde bir çözelti meydana geldi. Bunu engellemek için çözeltinin tamamı yaklaşık 1.5L destile su ile seyreltildi ve eter ile kısımlar halinde iki kez ekstrakte edildi. Eterli çözelti rotavapta çok az eter kalıncaya kadar uçuruldu Kurutucu olarak sodyum sülfat katıldı ve bir gün bekletildi. Süzülükten sonra eter uçurularak ürünün IR spektrumu, GC ve GC/MS'i alındı.

Gaz kromatografisinde çalışma şartları, GC, MS spektrumu bu spektrumun datalarla karşılaştırılması, IR spektrumu şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 de verilmiştir

Altın sarısı toz halinde kötü kokulu kristaller, (%78)
e.n.:116°C

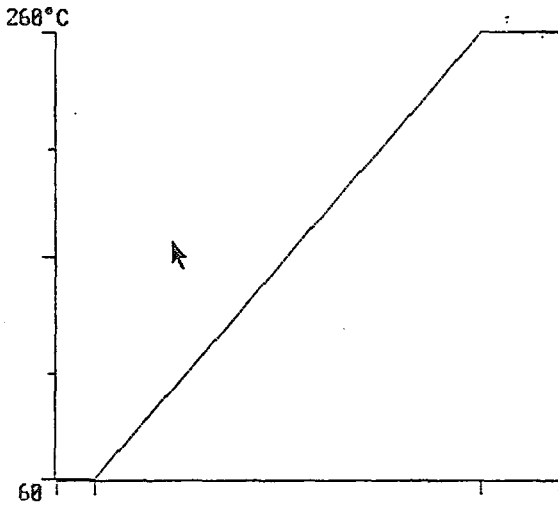
3.4. HİDROKİNON DENEMESİ

250ml lik bir balon içerisine 2g (0.018 mol) benzokinon, 0.97g demir tozu ve 10ml su katıldı. Balonun altındaki magnetik karıştırıcı çok ağır şekilde döncecek şekilde ayarlanarak karıştırma işlemine başlandı. Balon içerisine 5-6 damla nitrat asidi ilave edildi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 20±1°C olacak şekilde karıştırılma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda ürün süzülerek ayrıldı. Elde edilen ham ürün sudan kristallendirilerek IR spektrumu (şekil 3.12,3.13) ve GC si alındı (şekil 3.14).

Çok açık bej rengi iğnemsî kristaller, (%74), e.n.:170°C

File Control Segment Parameters Configuration Exit

GC Method: METHODS\MIKE1



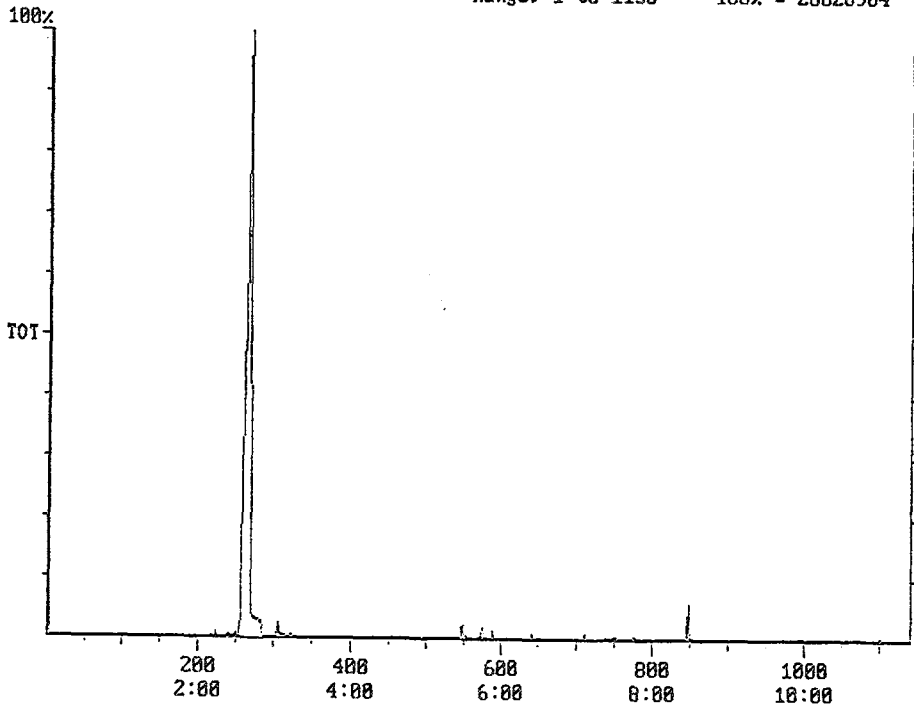
Seg	Temp	Rate	Time	Total
1	60	0.0	1.00	1.00
2	260	20.0	10.00	11.00
3	260	0.0	2.00	13.00

Start °C Event 1
End °C Event 2
Rate °C/min Event 3
Time min Event 4

Column Injector Xfer Line
Set 60 °C °C °C
Actual 151 °C 250 °C 260 °C

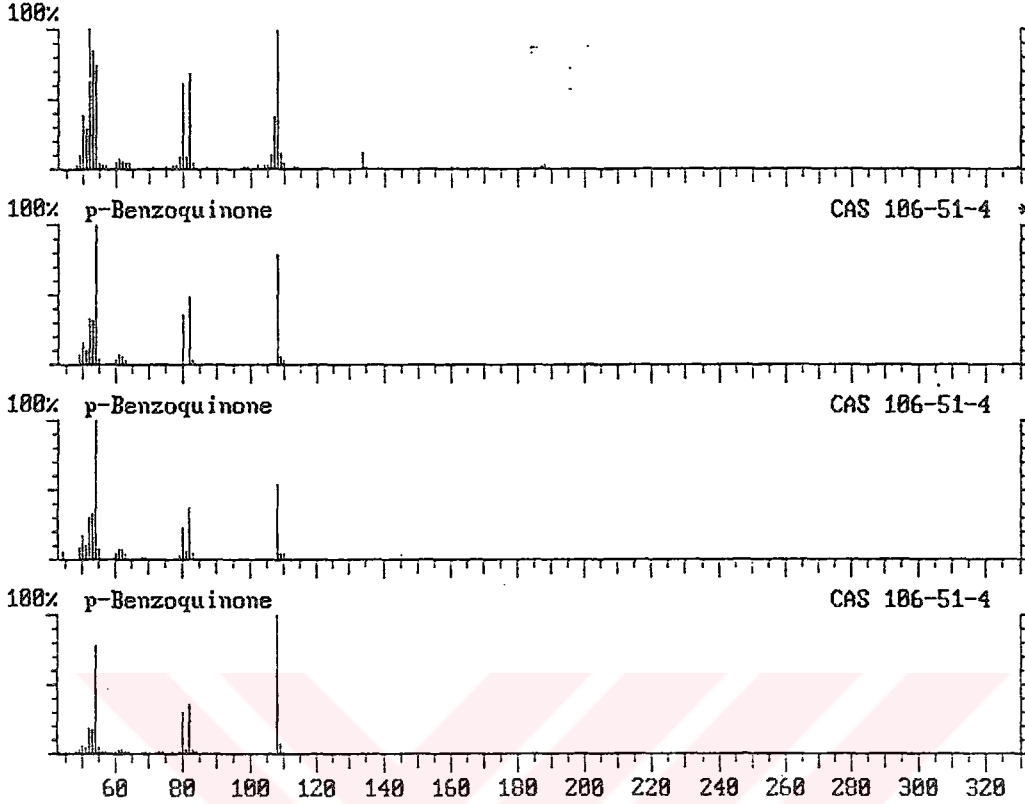
Sekil 3.7 Gaz Kromatografisinde Çalışma Şartları

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\KADIR1 Date: 07/23/93 11:22:36
Comment: KADIR
Scan No: 1 Retention Time: 0:01 RIC: 0 Mass Range: 0 - 0
Plotted: 1 to 1138 Range: 1 to 1138 100% = 20020904



Sekil 3.8 p-Benzokinonun Gaz Kromatografisi

Library Search C:\SATURN\DATA\KADIR1 Acquired: 23 Jul 1993 Scan number 272
Comment: KADIR

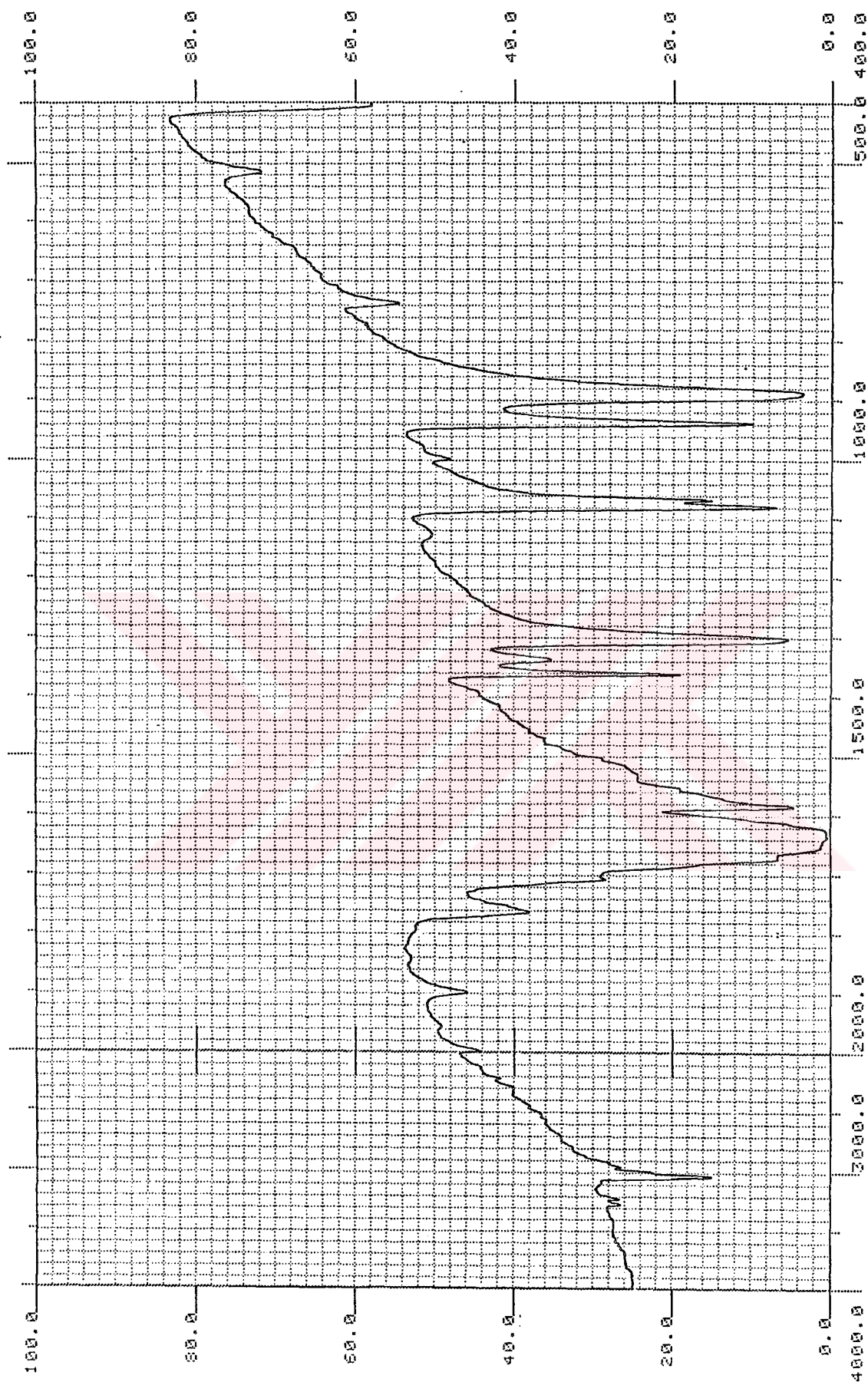


Formula C₆H₄O₂ Rank 1 Index 2884
Molecular weight: 108 LocalNorm:Off P:725 F:272 R:769 Cas# 106-51-4

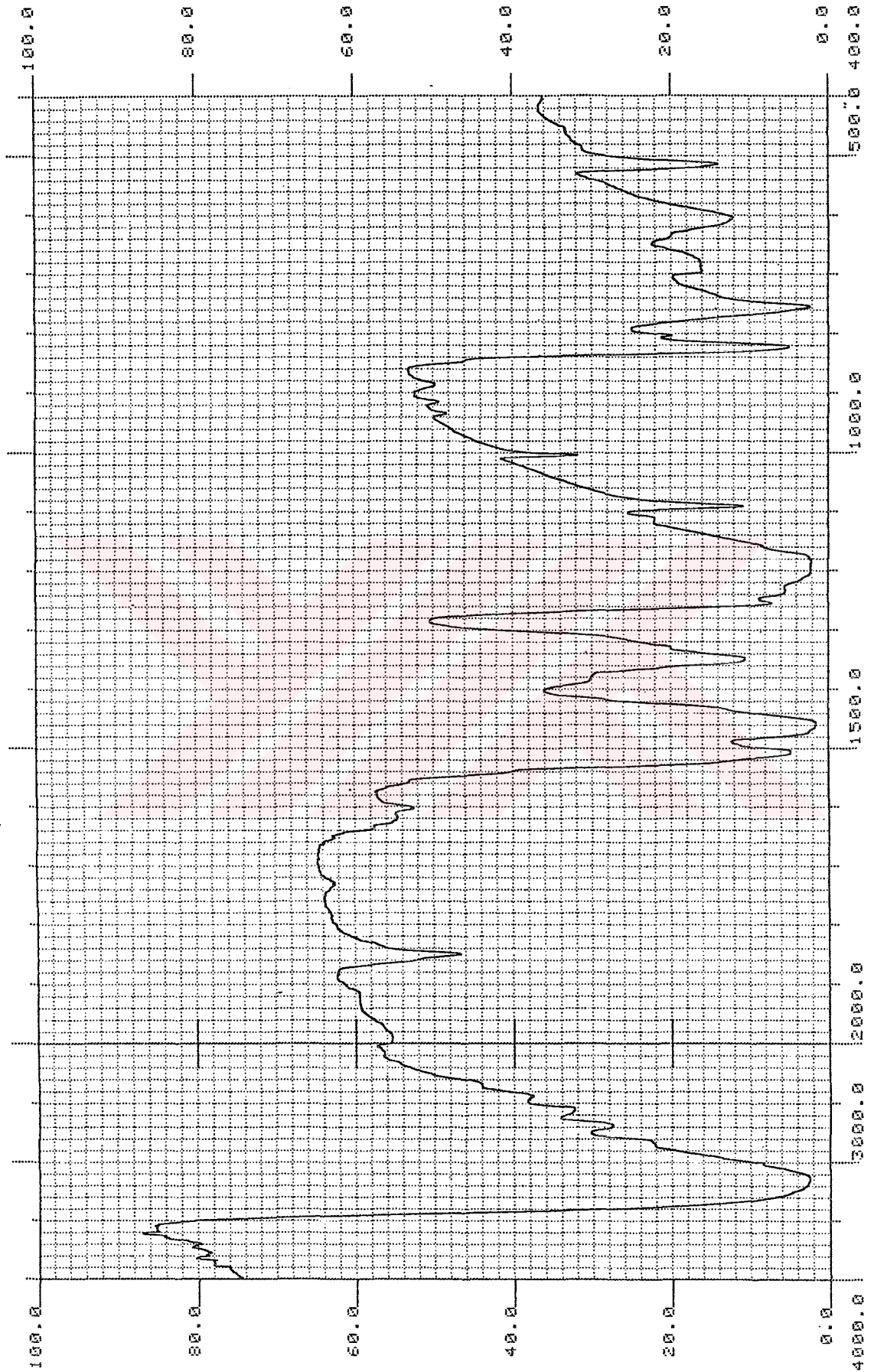
Sekil 3.9 P-Benzokinonun MS Spektrumu

Search Results	Datafile: KADIR1	Spectrum: 269	Library: NIST92
(1) p-Benzoquinone # 2884 Purity: 691 Formula: C ₆ H ₄ O ₂	Fit: 884	Rfit: 746	CAS# 106-51-4 Mol Wt: 108
(2) p-Benzoquinone # 41487 Purity: 786 Formula: C ₆ H ₄ O ₂	Fit: 874	Rfit: 764	CAS# 106-51-4 Mol Wt: 108
(3) p-Benzoquinone # 41488 Purity: 668 Formula: C ₆ H ₄ O ₂	Fit: 819	Rfit: 724	CAS# 106-51-4 Mol Wt: 108
(4) Piconol # 41555 Purity: 589 Formula: C ₆ H ₇ N.O	Fit: 816	Rfit: 518	CAS# 586-98-1 Mol Wt: 109
(5) p-Benzoquinone # 41489 Purity: 618 Formula: C ₆ H ₄ O ₂	Fit: 782	Rfit: 725	CAS# 106-51-4 Mol Wt: 108
(6) 2-Pyridinamine, 5-methyl- # 41494 Purity: 547 Formula: C ₆ H ₈ N ₂	Fit: 778	Rfit: 581	CAS# 1683-41-4 Mol Wt: 108
(7) 2-Pyridinamine, 5-methyl- # 2899 Purity: 580 Formula: C ₆ H ₈ N ₂	Fit: 773	Rfit: 644	CAS# 1683-41-4 Mol Wt: 108
(8) 1,4-Benzenediamine # 41490 Purity: 614 Formula: C ₆ H ₈ N ₂	Fit: 748	Rfit: 627	CAS# 106-50-3 Mol Wt: 108
(9) Picolamine # 2895 Purity: 558 Formula: C ₆ H ₈ N ₂	Fit: 732	Rfit: 592	CAS# 3731-52-0 Mol Wt: 108
(10) Piconol # 2218 Purity: 579 Formula: C ₆ H ₇ N.O	Fit: 723	Rfit: 598	CAS# 586-98-1 Mol Wt: 109

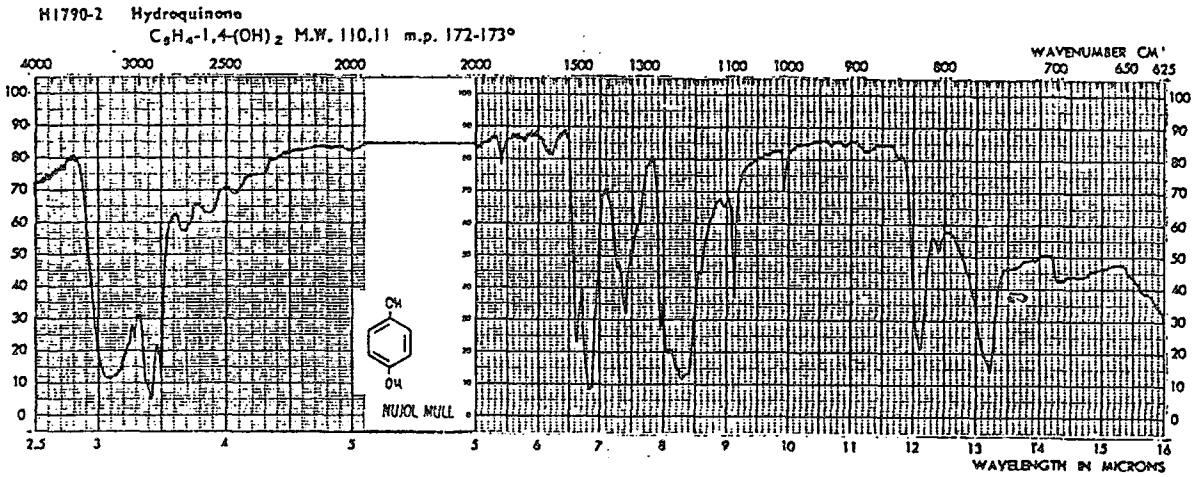
Sekil 3.10 Elde Edilen Spektrumun Datalarla Karşılaştırılması



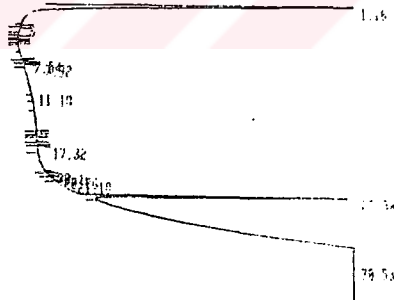
Sekil 3.11 p-Benzokininun IR Spektrumu
(Benzokinin Denemesi II)



Şekil 3.12 Hidrokinonun IR spektrumu



Sekil 3.13 Hidrokinonun Orjinal IR Spektrumu



RUN # 5
 WORKFILE ID: G
 WORKFILE NAME

AREA#	RT	AREA	OFF	ON	OFF
1	1.16	1.0791e+02	1510	0.033	0.006
2	2.54	662	18	0.021	0.003
3	2.92	1458	18	0.067	0.007
4	14.18	3092	04	1.491	0.024
5	17.32	682	12	0.050	0.003
6	20.18	0	00	0.000	0.000
7	20.66	480	12	0.047	0.002
8	21.18	1126	10	0.051	0.006
9	27.80	20347	10	0.073	0.001
10	30.53	4036300	10	0.099	0.052

TOTAL AREA: 2.0852E+07
 MUL FACTOR: 1.0000E+00

Sekil 3.14 Hidrokinonun Gaz Kromatografisi

3.5. AZOKSİBENZEN DENEMESİ

250ml lik bir balon içerisine 4.9ml (0.054mol) anilin, 9.1ml %30 luk hidrojen peroksit katılarak geri soğutucu altında ve su banyosu üzerinde ($\approx 90^{\circ}\text{C}$ 'de) 5 saat süreyle ısıtıldı. Karışım bir beher içerisinde bulunan buz+suyu karışımına döküldü ve azoksibenzen katılacağına kadar karıştırıldı. Süzülükten ve suyla iyice yıkandıktan sonra ele geçen ham ürün alkolden kristallendirildi. Kristallendirme yapılırken sıcak çözeltinin süzülür süzülmez buzlu suda soğutulmasına dikkat edildi. Elde edilen ürünün IR spektrumu, GC ve MS spektrumu alındı (şekil 3.15, 3.16, 3.17, 3.18).

Parlak sarı iğnemsiz kristaller, (%88), e.n.: 36°C

3.6. ANİLİN SİYAHİ DENEMESİ (I)

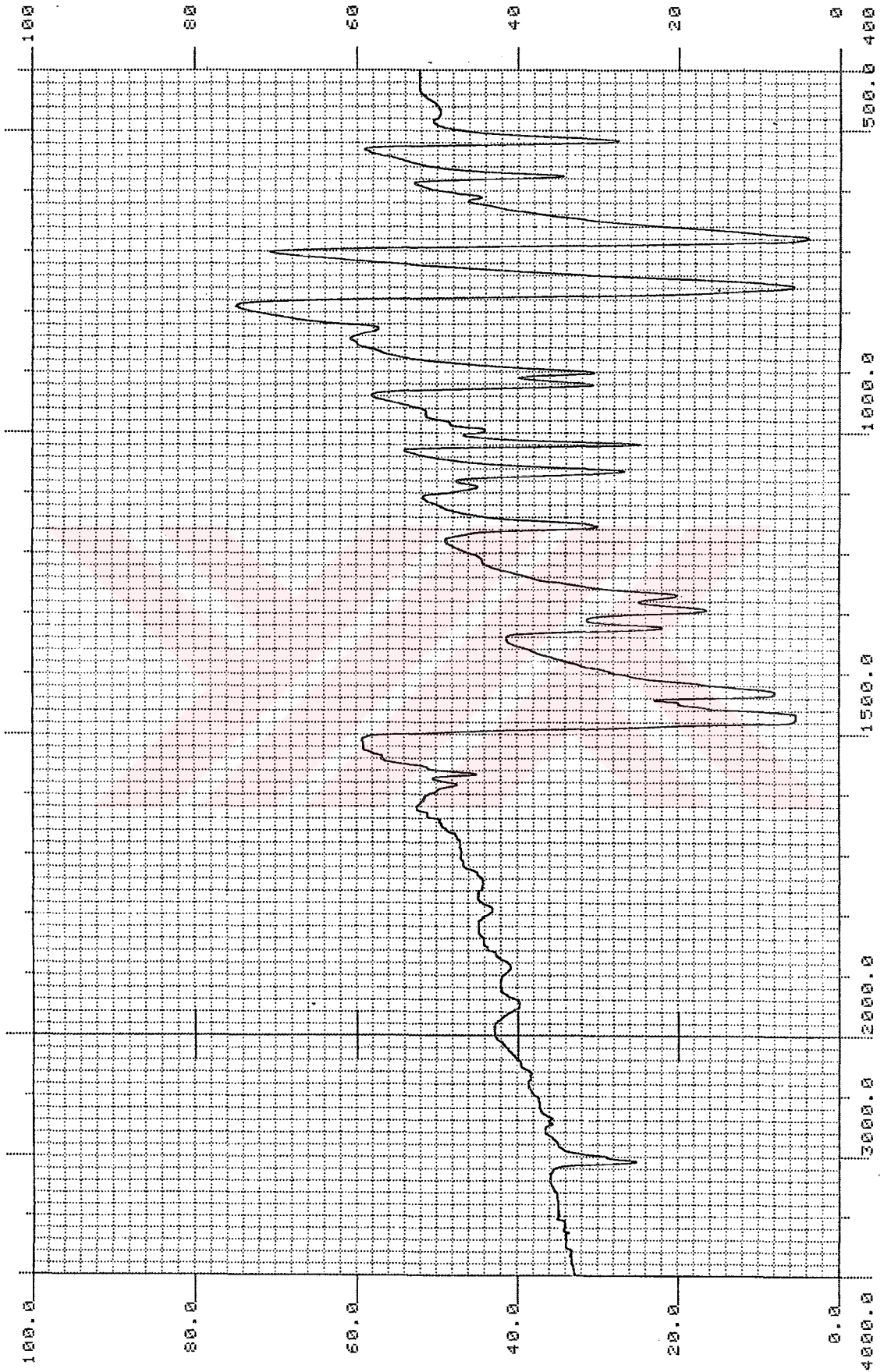
500ml lik bir balona 29.11ml (0.32mol) anilin ve 89.4ml %30 luk sodyum hipoklorit ilave edildi. Sıcaklık $75-80^{\circ}\text{C}$ arasında yaklaşık 8 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda oluşan ham ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen maddenin IR si alındı (şekil 3.19).

Siyah toz halinde kristaller, (%78), e.n.: 400°C üzeri

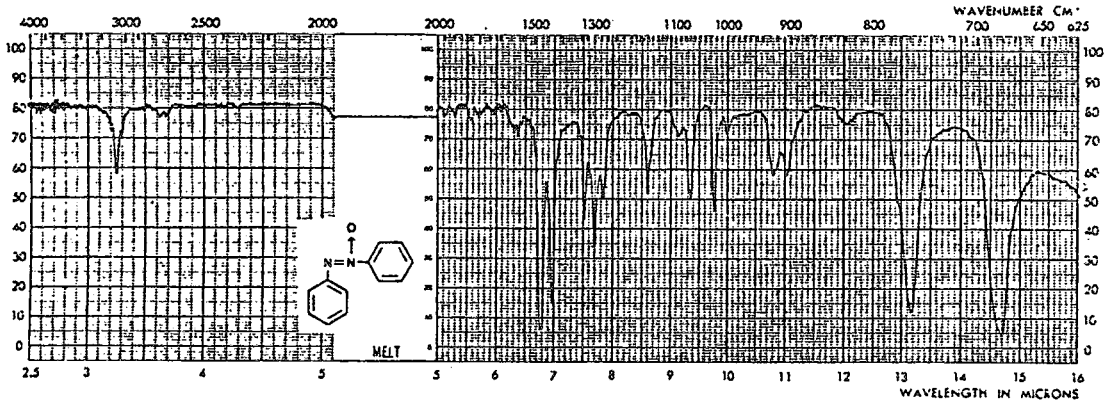
3.7. ANİLİN SİYAHİ DENEMESİ (II)

Bir beherde anilin (1.4ml, 15mmol) 7ml %60 lık asetik asitte çözülerek bir buz banyosunda 5°C ye soğutuldu. Diğer tarafta CrO_3 (2.1g, 21mmol) 4ml suda çözüldü ve 2ml buzlu asetik asit katıldı. Karıştırılan anilin çözeltisine CrO_3 çözeltisi sıcaklık 0°C yi geçmeyecek şekilde damla damla katıldı. Oluşan ham ürün trompta süzülerek birkaç defa soğuk suyla yıkandı.

Siyah toz halinde kristaller, (%67), e.n.: 400°C üzeri



Sekil 3.15 Azoksibenzenin IR Spektrumu



Sekil 3.16 Azoksibenzenin Orjinal IR Spektrumu



RUN # 6
WORKFILE TP: B
WORKFILE NAME:

AREA#	RT	AREA TYPE	ORIGIN	AREA%
	1.17	1.2073E+02	SHH	0.026
	1.20	2403090	DSHB	0.023
	10.20	4867	VV	1.531
	18.67	525	BB	0.019
	21.18	232	BB	0.001
	22.78	800	PB	0.051
	31.46	63332	PV	1.462

TOTAL AREA= 2.2145E+07
MUL FACTOR= 1.0000E+00

Sekil 3.17 Azoksibenzenin Gaz Kromatografisi

Background Subtract

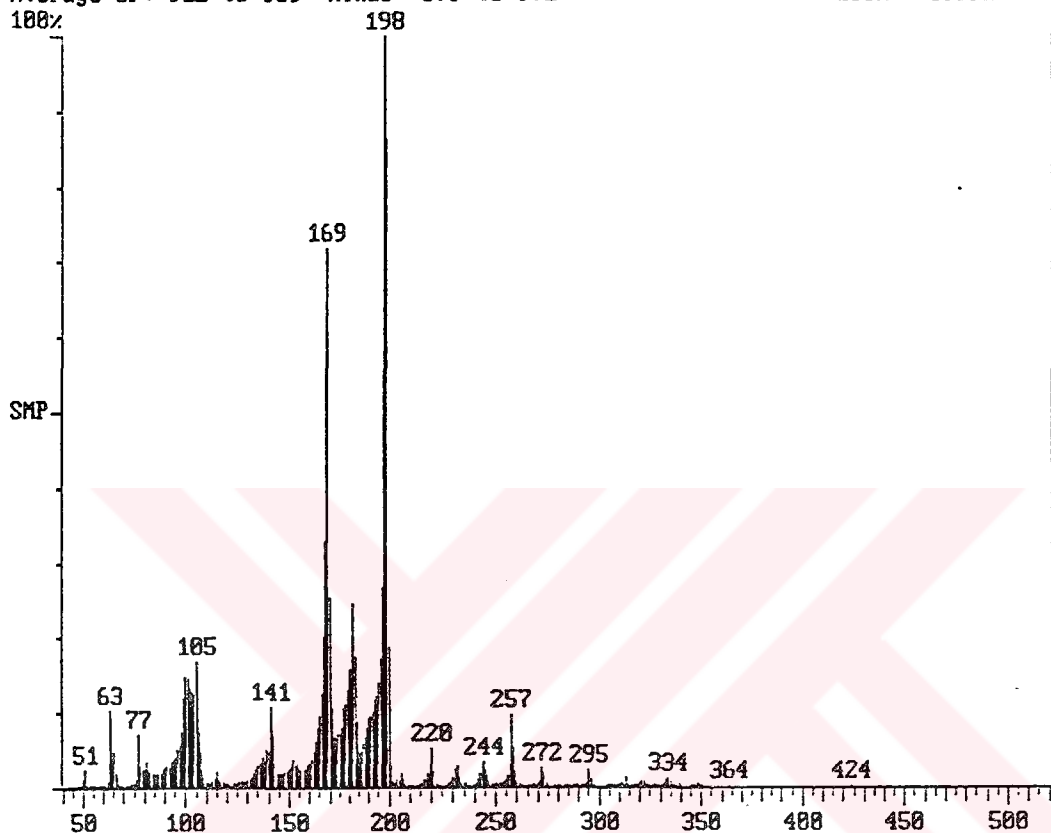
C:\SATURN\DATA\KADIR2

Date: 87/23/93 11:39:33

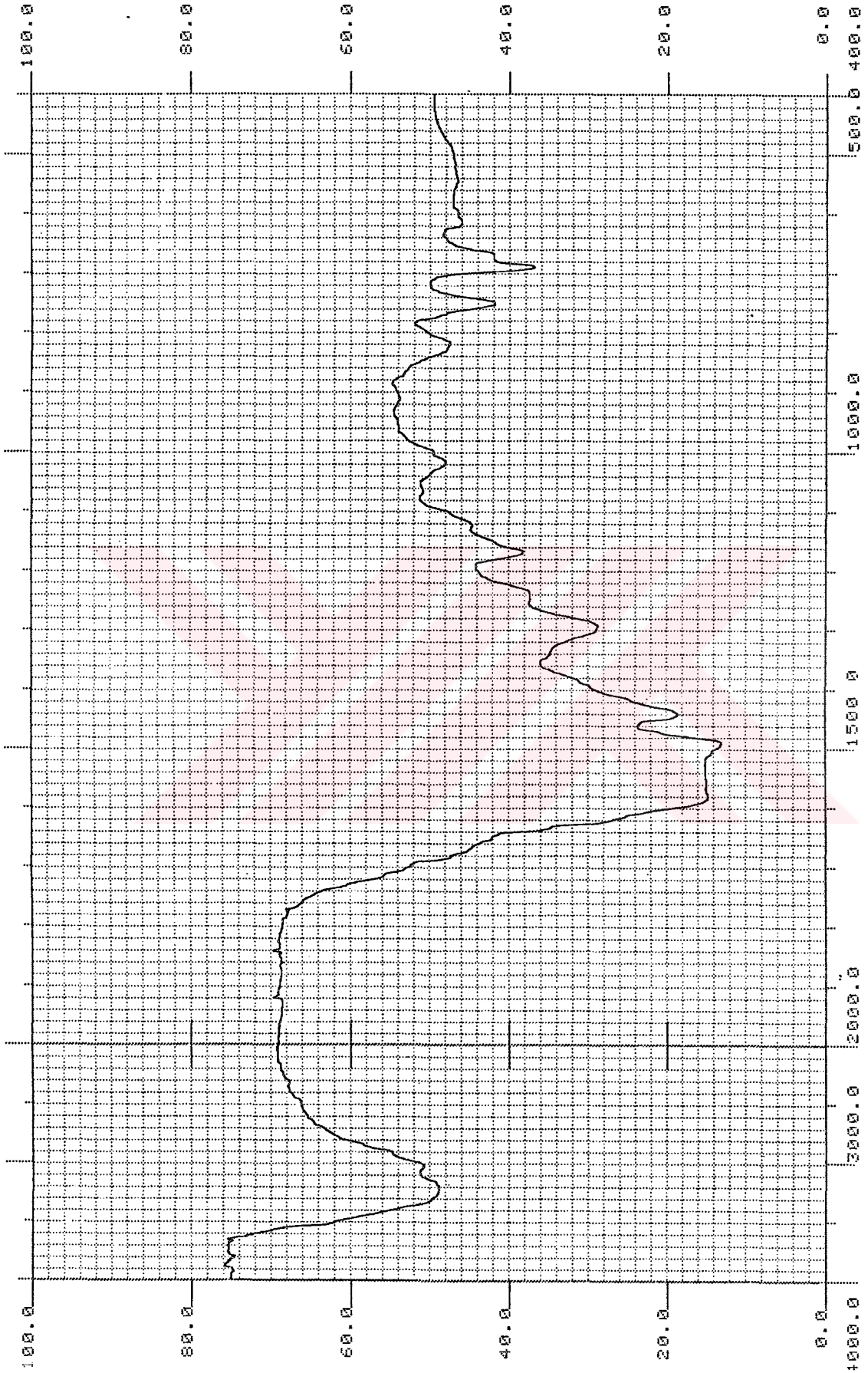
Comment: KADIR

Average of: 912 to 939 Minus: 879 to 972

100% = 3059178



Sekil 3.18 Azoksibenzenin MS Spektrumu



Sekil 3.19 Anilin Siyahının IR Spektrumu

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bölüm 3.1 de metodu verilen KOİ denemesi süresince alınan örneklerin UV spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesi olan anilinin deneme boyunca yapısal değişikliğe uğramadığı ve konsantrasyonunun değişmediği gözlemlendi.

Bölüm 3.2 ve 3.3 de metodları verilen benzokinon denemelerinde ise reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin GC, MS ve IR spektrumları incelendiğinde anilinin benzokinona dönüşmesinin sırasıyla %70 ve %78 verimle elde edildiği gözlemlendi.

Bölüm 3.4 te metodu verilen hidrokinon denemesinde elde edilen maddenin e.n. sı ve IR spektrumu incelendiğinde benzokinonun hidrokinona indirgendiği gözlemlendi.

Bölüm 3.5 te metodu verilen azoksibenzen denemesinde ürünün GC, MS ve IR spektrumları incelenerek saf halde elde edildiği görüldü.

Bölüm 3.6 ve 3.7 de metodları verilen anilin siyahı denemelerinde elde edilen ürünlerin görünüş ve e.n.larının aynı olduğu görülmüştür. Ancak, madde organik çözücülerde çözünmediğinden maddenin yapısının aydınlatılabilmesi için diğer analiz yöntemleri kullanılamamıştır.

Yapılan bu çalışmada anilinin değişik oksidasyon maddeleri ile yaptığı reaksiyonların ürünlerinin çoğunun aromatik halkayı muhafaza ettiği görülmüş ve bu oksidasyon maddelerinin aromatik halkayı parçalamaya uygun olmadığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

ADAMS R., JOHNSON J.R., WILCOX C.F., Lab. Experiments in Org. Chem., 6th ed., Collier-Mc Millan Ltd., London, 1973

ANBIN H., YUANBIN L., SHUPING L., Improvement of Hydroquinone Production with Aniline, Huaxue Shijie, 1986, 27(10), 442-4, Ref., C.A. 52073c, Vol. 106, 1987

BAMFORD C., Reactions of Aromatic Compounds, Amsterdam, New York, Elsevier Pub. Co., 1972

BARAK G., SASSON Y., Effect of Phase-Transfer Catalysis on the Selectivity of Hydrogen Peroxide Oxidation of Aniline, J. Org. Chem., 1989, 54, 3484-6

BAUMAN R.P., Absorption Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., 1962, 337-344

BECHER G., Glass Capillary Columns in the Gas Chromatographic Separation of Aromatic Amines II, J. of Chromatogr., 211, 1981, 103-110

BELLAMY L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons, Inc., 1957, 150-1

BRADESCU I., ILIESCU G., CILIANU S.B., CILIANU S.I., POPESCU L., ILIE C., SMILOVICI H., Installation and Methods for Hydroquin. from Aniline, - Ref., C.A., Vol. 96, 54272r, 1982

BRETTERRICK L., Hazardous in the Chemical Laboratory, 3rd Ed., The Royal Society of Chemistry, London 1981

BUNCE N.J., Mc KINNON H.S., SCHNUAR R.J., KEUM S.R., BUNCEL E., Fragmentasyon Pathways in the Mass Spec. of Isomeric Phenyl-azoxypyridine-N-oxides, Can. J. Chem., Vol. 70, 1992, 1028-32

CONLEY R.T., Infrared Spectros., Allyn and Bacon, Inc., 1966, 132

CONLEY R.T., Infrared Spectros., Allyn and Bacon, Inc., 1974, 144

COSTAIN W., TERRY B.W.H., Benzoquinones by Oxidation of Anilines, Ger. Offen., -Ref., C.A. Vol.76, 33964q, 1972

DEAN J.A., Handbook of Org. Chem., Mc Graw-Hill, New York, 1987

DYER J.R., Application of Absorp. Spectros. of Org. Compounds Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall Inc., 1965

EGUCHI B., Hydroquinone, - Ref., C.A. Vol.83, 27881p, 1975

EGUCHI B., Hydroquinone, - Ref., C.A. Vol.83, 27883r, 1975

Encyc. of Chem. Tech., 3rd Ed., Vol.2, John Wiley and Sons, Inc., 1978

FIESER M., FIESER L.F., Reagents for Organic Synthesis, Vol.4 New York, John Wiley and Sons, 1974

FIESER M., FIESER L.F., Topics in Organic Chemistry, New York Reinhold Publishing Corporation, 1963

FINAR I.L., Organic Chemistry, ELBS, Vol.1, 6th Ed., 1986

FINAR I.L., Organic Chemistry, ELBS, Vol.2, 5th Ed., 1986

GATTERMANN-WIELAND, Organik Kimya Laboratuvarı, Çev. DIKMEN C., ERGENER L., Çağlayan Kitabevi, 1975

GILMAN Henry, Organic Chemistry, An Advanced Treatise, Vol.2, New York, John Wiley and Sons., 1938

GROGGINS D.H., Unit Processes in Organic Synthesis, Mc Graw-Hill, 1967

HOLMES R.R., BAYER R.P., A Simple Method for the Direct Oxidation of Aromatic Amines to Nitroso Compounds, J.Am.Chem. Soc., 1960, 82, 3454-7

KEMP W., Organic Spectroscopy, London, Mac Millan Press, 1975

KIRK-OTHMER, Enc. of Chem. Tech., 2. ed., John Wiley and Sons London, Vol. 16, 1963

KIRK-OTHMER, Enc. of Chem. Tech., 2. ed., John Wiley and Sons London, Vol. 2, 1968

KIRK-OTHMER, Enc. of Chem. Tech., 2. ed., John Wiley and Sons London, Vol. 2, 1972

KOKOSINSKI J., BOLESŁAW H., A New Concept for Hydroquinone Prod. from Aniline, Organika, 1980, 39-44, -Ref., C.A. Vol. 95, 80357w, 1981

LAHA S., LUTHY R.G., Oxidation of Aniline and Other Primary Aromatic Amines by Manganese Dioxide, Environ. Sci. Technol. 24, 1990, 363-73

LANG L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Vol. 18, Academic Press, New York, 1973

MORRISON R.T., BOYD R.N., Organic Chemistry, 2nd ed., Boston, 1966

NOLLER C.R., Chemistry of Organic Compounds, 2nd ed., W.B. Saun. Comp., London, 1960

NORMAN R.O.C., Modern Organic Chemistry, BSC, ARCS, London, 1974

O'DONNELL J.F., MANN C.K., Gas Chromatog. Separation of Amines and Amides, Analytical Chem., Vol. 36, 1964, 2097-2100

OLUFSEN B., Glass Capillary Columns in the Gas Chromatographic Separation of Aromatic Amines I, J. Chromatog., 179, 1979, 97-103

OSKAY E., Organik Kimya, Hacettepe Ü., 1975

PARIKH V.M., Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Massachusetts, Addison-Wesley Publ., Comp., 1974

PATAI S., The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Group, The Hebrew Univer., Jerusalem, John Wiley and Sons., Vol.1, 1975

PATAI S., The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Group, The Hebrew Univer., Jerusalem, John Wiley and Sons., Vol.2, 1975

PILLAI P., HELLING C.S., DRAGUN J., Soil Catalyzed Oxidation of Aniline, Chemosphere, Vol.11, England, 1982

ROBERTS J.D., STEWART R., CASERIO M.C., Organic Chemistry, W.A. Benjamin, Inc., California, 1971

ROGERS W., FURNISS B.S., HANNAFORD A.J., SMITH P.W.G. and TATCHELL A.R., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry 4th ed., Longman Group Ltd., London, 1978

SAX N.I., Handbook of Dangerous Materials, New York, 1951

SILVERSTEIN R.M., BASSLER G.C., MORRIL T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1981

SHREVE R.N., Chem. Process Industries, 3rd ed., Mc Graw-Hill, 1967

SNELL-HILTON, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, John Wiley and Sons Inc., Vol.5, 1967, 420-59

STANDART METHODS, For the Examination of Water and Waste Water 14th ed., APHA, AWWA, WPCF, 1975

SÜMENGEN D., Organik Kimya, K.T.Ü., Cilt 1,1987

SÜMENGEN D., Organik Kimya, K.T.Ü., Cilt 2,1987

TAGIEV B.A., RAGIMOV A.V., ALIEV V., MAMEDOVA A.G., Aniline Black, - Ref.,C.A. Vol.92,148522s,1980

The Merck Index, 7th ed.,1960

ULLMAN, BELLEFONTAINE A., Band 7,Berlin,1953

ULMANN'S, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Revised Edition V.A.2,1984

UV Atlas of Organic Compounds, Vol.4,London,1968

UV Atlas of Organic Compounds, Vol.5,London,1971

ÜN R., Organik Kimya, İ.Ü.,İstanbul,1984

VERMA M., NAND K.C., Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Aniline by Quadrivalent Cerium in Aqueous Sulfuric Acid Medium,J.Sci.Rev.,1985,7(1),5-11,- Ref.,C.A. Vol.105,152371w, 1986

WEAST R.C., CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed.

WHEELER O.D., GONZALES D., Tetrahedron, 20,189,1964

WILLIAMS D.H., IAN F., Spectoscopic Methods in Organic Chem. 2nd ed.,London,Mc Graw-Hill,1973

ZOLLINGER H., Aromatic Compounds,London,Baltimore, University Park Press,1973

TO SUBMITTER
TO BE REPRODUCED
BY THE LIBRARY

ÖZGEÇMİŞ

1968, İSTANBUL : Doğum tarihi, yeri .
1975-79 : Cengiz Topel ilkokulu, İSTANBUL
1979-82 : M.Üstündağ Ortaokulu, İSTANBUL
1982-85 : Kadırga End.Mes.Lisesi, İSTANBUL
1986-90 : Yıldız Ü. Kimya Lisans Bölümü
1990 : Kimyager Diploması
1990- : Y.Ü. Fen Bil.Ens. Yüksek Lisans
1991- : Y.Ü. Kimya Böl. Arş.Görevlisi

T.C. YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.
SİRKÜLERİ